

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. MICHEL KROUCHKOLL.

- 1^{re} THÈSE. — 1^{re} ÉTUDE SUR LES COUCHES ÉLECTRIQUES DOUBLES;
2^{re} VARIATION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT PRO-
DUITE PAR LA POLARISATION-VOLTAÏQUE.
- 2^{re} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu le 6 mars 1889, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

SÉRIE A, N° 114.

N° D'ORDRE

647.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. MICHEL KROUCHKOLL.

1^{re} THÈSE. — 1° ÉTUDE SUR LES COUCHES ÉLECTRIQUES DOUBLES;
2° VARIATION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT PRO-
DUITE PAR LA POLARISATION VOLTAÏQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 mars 1889, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, } *Examinateurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
Professeurs honoraires {	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure,
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supér.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
Professeurs.....	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
Professeurs adjoints..	WOLF.....	Physique céleste.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	JOLY.....	Chimie.
Secrétaire.....	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR LIPPMANN,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

Hommage reconnaissant.

M. KROUCHKOLL.

PREMIÈRE THÈSE.

- 1° ÉTUDE SUR LES COUCHES ÉLECTRIQUES DOUBLES.
2° VARIATION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT PRODUITE
PAR LA POLARISATION VOLTAIQUE.
-

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE SUR LES COUCHES ÉLECTRIQUES DOUBLES.

INTRODUCTION.

Dans cette partie de mon travail, je me propose d'étudier une série de phénomènes électriques qui se produisent dans certaines conditions au contact de corps hétérogènes. Ces phénomènes sont : 1° la variation de la constante capillaire à la surface des liquides isolants, non miscibles à l'eau, en contact avec ce liquide ; 2° la polarisation des métaux solides par l'extension de leur surface de contact avec un électrolyte, et 3° la polarisation des métaux pendant leur mouvement dans un liquide conducteur.

Au premier abord, ces phénomènes ne paraissent pas présenter de liens communs ; mais, si on les examine de près, on s'aperçoit qu'ils peuvent être rattachés à la même théorie générale, à la théorie de la couche double imaginée par M. Helmholtz, en 1847, pour expliquer la chute de potentiel qui existe au contact de deux corps hétérogènes.

K.

Cette théorie, que son auteur a appliquée à un grand nombre de phénomènes électriques, m'a guidé dans la plus grande partie de mon travail, et les expériences qui seront rapportées plus bas tendent à la confirmer. Je crois donc utile de l'exposer en tête de cette étude, d'après les Mémoires originaux de M. Helmholtz, où elle est développée à trois reprises différentes.

Historique de la théorie.

On connaît l'expérience fondamentale de Volta ⁽¹⁾ : deux plateaux, l'un de zinc, l'autre d'argent, maintenus par des manches isolants, sont mis en contact ; après leur séparation, on constate que le plateau de zinc a acquis une charge positive et le plateau de cuivre une charge négative. Volta admet, dans l'hypothèse d'un seul fluide électrique, que le contact seul des deux corps hétérogènes imprime au fluide électrique une *impulsion* ou un déplacement qui communique à chacun des corps des tensions électriques égales et de signes contraires, et il voit dans cette expérience une des meilleures confirmations de ses idées ⁽²⁾. Pour lui, le système des deux plateaux en con-

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. XL, p. 244 ; 1881.

⁽²⁾ Il est peut-être intéressant de remarquer que Volta, dans son célèbre Mémoire *Sur l'électricité dite galvanique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. XL, p. 225), commence par exposer la série d'expériences faites par lui avec la double lame zinc-argent, où l'intervention des doigts humides de l'opérateur prête à des critiques sérieuses, et il ne cite l'expérience en question, qui est certainement la meilleure, que vers la fin du Mémoire et sans lui attribuer plus d'importance qu'aux autres. Cette expérience ne lui sert pas de point de départ pour sa théorie ; il la cite uniquement pour montrer que l'intervention de la main de l'opérateur ne modifie pas les résultats des expériences.

Tout autrement en ont jugé les membres de la Commission de l'Académie des Sciences nommée pour faire un Rapport sur les expériences de Volta. Biot, chargé du Rapport, le commence ainsi : « Le fait principal dont tous les autres dérivent est le suivant... », et il décrit

tact est à la fois un « moteur » électrique et un « condensateur ». Toutefois, une partie de l'explication théorique de Volta paraît être en contradiction avec les faits connus. D'après lui, les différents métaux *repoussent* le fluide électrique avec des forces différentes, de sorte que la plus grande condensation ne se produit pas aux points de contact des deux plateaux parallèles, mais le fluide est poussé des points de contact vers les autres points où il se condense ⁽¹⁾. Cette hypothèse paraît en contradiction avec ce fait que la quantité d'électricité qui reste sur les plateaux, après leur séparation, est d'autant plus grande que les plateaux sont plus polis, qu'ils s'appliquent mieux l'un sur l'autre, par suite d'autant plus grande que le nombre de points de contact est plus considérable.

On connaît la grande discussion soulevée par la théorie du contact de Volta. L'expérience fondamentale a été

l'expérience des deux plateaux. La Commission avait donc bien jugé que c'était là l'expérience fondamentale. Biot ajoute même que, dans cette expérience, la quantité d'électricité accumulée sur l'un des plateaux ne suffit pas pour écarter les pailles de l'électromètre condensateur. Il faut, pour atteindre ce résultat, renouveler plusieurs fois le contact des deux plateaux et, après chaque contact, toucher le plateau collecteur de l'électromètre. Cette précaution n'est pas indiquée dans le Mémoire de Volta.

On a voulu voir dans le mot *tension*, qui revient souvent dans le Mémoire de Volta, l'équivalent du terme actuel : *différence de potentiel*. Il est certain que Volta se rendait parfaitement compte que ce qui caractérise l'état électrique des deux plateaux en contact n'est pas la charge que prend chacun d'eux, mais quelque chose qui est indépendant de la forme et des dimensions des plateaux, qui ne dépend que de leur nature, et Volta exprime ce fait en disant que les plateaux prennent des « tensions » contraires ou des « forces électriques » contraires. Mais il est évident que l'écart des pailles de son électromètre mesure plutôt la densité électrique que la différence de potentiel. Si l'on s'en tient à la définition qu'en donne Biot dans son Rapport, le mot *tension* est l'équivalent de *force électrique*. [Voir *Rapport sur les expér. du Cit. Volta par le cit. Biot* (Mémoires de l'Institut nat., t. V, an XII ; p. 195.)]

(1) *Gilbert's Ann.*, t. IX, p. 380, 1801; et t. XII, p. 498, 1803.

reprise par un grand nombre de physiciens, en particulier par Pfaff et Pecllet, dans des conditions très variées, et l'interprétation de Volta semblait être mise hors de doute. Mais à l'époque de Volta, et même longtemps après lui, la notion d'énergie était encore inconnue et les partisans de la théorie de contact ne se rendaient pas compte du rôle que joue le travail chimique d'une pile dans la production du courant qu'elle fournit. Volta et ses partisans ne désespéraient pas de trouver un corps, parmi ceux qui ne suivent pas la loi des tensions, qui ne fût pas électrolysé par le courant. Un tel corps intercalé entre deux métaux aurait pu fournir un courant électrique indéfiniment sans aucune dépense. Aussi Faraday ⁽¹⁾, qui avait déjà la notion précise de l'énergie et du rapport entre ses différentes manifestations, objectait-il avec raison que, pour les partisans de la théorie de Volta, le contact apparaît comme une force capable de produire des quantités illimitées d'électricité, par suite de travail mécanique et de lumière.

La grande autorité de Faraday, de Becquerel et de La Rive fit abandonner la théorie du contact même au pays de son auteur, où les théories de Fabroni prévalurent. Volta ne conserva de partisans que parmi les physiciens allemands. Ohm ⁽²⁾ établit sa théorie mathématique de la pile, en admettant les idées du célèbre inventeur de cet appareil. Plus tard, M. Helmholtz reprit l'idée fondamentale de Volta, mais il modifia sa théorie de façon à la mettre en accord avec les faits.

Dans son Mémoire de 1847 : *Sur la conservation de l'énergie* ⁽³⁾, M. Helmholtz montra tout l'avantage qu'on

(1) FARADAY, *Exper. Res.*, 17^e série. *Philos. Transact.*, 1840; p. 1, n° 2071.

(2) OHM, *Galvanische Kette*; 1827.

(3) *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. I, p. 47 et suiv.

pouvait tirer de la théorie du contact, pourvu qu'on fasse intervenir la nouvelle notion d'énergie. Pour la première fois, il mit en évidence la différence capitale qui existe entre la force de contact, qui agit aux points où deux métaux de nature différente se touchent et produit leurs « tensions libres », et le phénomène chimique qui fournit l'énergie du courant.

M. Helmholtz admet que les conducteurs de la deuxième classe de Volta ne suivent pas la loi des tensions, précisément parce qu'ils ne peuvent conduire l'électricité que par électrolyse. Il introduit ainsi la nécessité de la réaction chimique chaque fois que des conducteurs des deux classes sont réunis en une chaîne fermée. Pour expliquer les charges que prennent par le contact les conducteurs de la première classe, M. Helmholtz admet que les différentes substances chimiques exercent sur les deux électricités des attractions différentes qui ne se manifestent qu'à de très petites distances, tandis que les électricités mêmes agissent les unes sur les autres à des distances plus grandes. Ainsi, d'après M. Helmholtz, et contrairement à l'hypothèse de Volta, la plus grande quantité d'électricité sera accumulée aux points de contact. La « tension libre » de M. Helmholtz est, d'après la définition qu'il en donne, l'équivalent du potentiel de Green ou de la « fonction potentielle » de Gauss ⁽¹⁾. Toutefois, la notion de différence de potentiel au contact de deux métaux a été introduite dans la Science par Kirchhoff. Dans son Mémoire : *Sur l'établissement des lois d'Ohm par une méthode qui se rattache à la théorie de l'Électrostatique* ⁽²⁾, il montre que la différence électrique qui caractérise deux conducteurs en contact n'est autre chose qu'une différence de potentiel.

⁽¹⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 488.

⁽²⁾ *Wissenschaftliche Abhandlungen*, p. 50.

M. Helmholtz expose la partie essentielle de sa théorie dans son Mémoire de 1847; mais le terme « couche double » n'es'y trouve pas encore, quoiquel'idée y soit déjà. La définition de la couche double se trouve pour la première fois dans un autre Mémoire : *Sur les lois de la distribution des courants...* ⁽¹⁾. Quant à la théorie de la couche double, telle que M. Helmholtz la conçoit, elle se trouve exposée en détail dans un Mémoire de 1879, intitulé : *Études sur les couches limites électriques (Studien ueber elektrische Grenzschichten)* ⁽²⁾, auquel j'emprunte à peu près tout l'exposé qui va suivre.

Théorie de la couche double.

M. Helmholtz entend par une *couche double* deux couches électriques uniformes, égales et de signes contraires, séparés par un intervalle extrêmement petit. Une telle couche double doit se trouver au contact des conducteurs hétérogènes pour produire la chute de potentiel. Lorsqu'un plateau de zinc et un plateau de cuivre, réunis métalliquement, se rapprochent l'un de l'autre, il s'accumule sur les deux faces en regard deux couches électriques (une couche positive sur la surface du plateau de zinc, une couche négative sur la surface du cuivre), dont la densité augmente à mesure que la distance entre les plateaux diminue. M. Helmholtz appelle *moment de la couche double* le produit De , D étant la distance de deux plateaux et e la densité électrique sur la surface du zinc. Ce produit, qui est égal à la différence de potentiel des plateaux divisée par 4π , reste constant quelle que soit la distance des plateaux; il ne change pas lorsque les deux plateaux viennent à s'appliquer l'un contre l'autre.

⁽¹⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 475.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. I, p. 854.

Nous pouvons avoir une idée de la grandeur de l'intervalle entre les deux couches formant la couche double. En effet, Sir W. Thomson a fait remarquer que la formation de cette couche double représente un travail égal en unités électrostatiques, par unité de surface, à

$$\frac{1}{2} (P - P_1) e = 2\pi D \cdot e^2 = \frac{(P - P_1)^2}{8\pi D}.$$

Ce travail peut être effectué soit mécaniquement par les forces attractives qui agissent entre les deux plateaux réunis métalliquement, par suite chargés, pendant qu'ils s'approchent l'un de l'autre, soit sous forme de chaleur, si l'on approche les deux plateaux isolés et qu'on les mette ensuite en communication au moyen d'un fil métallique, afin de les charger. Le courant électrique qui parcourrait le fil au moment de la formation de la couche double dégagerait une certaine quantité de chaleur, d'après les lois de Riess. Ce travail serait infiniment grand si $D = 0$, par suite $e = \infty$. Sir W. Thomson fait observer que, si l'on suppose les deux plateaux transformés en feuilles tellement minces qu'au delà de cette épaisseur ils ne pourraient plus retenir la couche double, on aura atteint le maximum de travail électrique qu'ils peuvent produire par leur contact. Ce maximum est au plus équivalent à la chaleur de combinaison des deux plateaux. Partant de là, Sir W. Thomson a calculé une valeur minima pour D , et il trouve $D = \frac{1^{mm}}{3 \cdot 10^7}$. Nous verrons que le même nombre, pour la distance des deux couches électriques, a été obtenu par d'autres méthodes.

L'hypothèse de la couche double étant admise, M. Helmholtz établit la loi des tensions de Volta en exprimant la condition d'équilibre électrique dans la couche double à l'aide d'une équation analogue à celle des vitesses vir-

tuelles (¹). Comme nous avons dit, M. Helmholtz voit l'origine de la force qui produit le travail nécessaire pour la formation de la couche double, dans la différence d'attraction que les deux métaux exercent sur les deux électricités. Il y a donc au contact de deux métaux hétérogènes deux sortes d'actions : des actions entre les deux électricités et des actions entre la matière des métaux et les électricités. Ce sont ces actions qui maintiennent les deux couches électriques en regard, malgré la différence de potentiel qui tend à les réunir. L'équilibre sera atteint lorsque ces deux sortes d'actions se seront neutralisées, de façon que le travail des forces moléculaires et électriques pendant le passage d'une molécule électrique de l'un des métaux à l'autre soit nul.

Soit K_c la quantité d'énergie potentielle produite par l'attraction qu'exerce le cuivre sur l'unité d'électricité positive, lorsque celle-ci se trouve à une grande distance par rapport aux forces moléculaires, quantité d'énergie qui sera perdue lorsque cette unité d'électricité aura pénétré à l'intérieur du cuivre. Soit K_z la quantité correspondante pour le zinc. La quantité d'énergie potentielle créée par le passage d'une quantité d'électricité dE du cuivre au potentiel P_c au zinc au potentiel P_z sera

$$dE(K_c - K_z - P_c + P_z),$$

et ce travail devra être nul à l'état d'équilibre; on a

$$P_c - K_c = P_z - K_z$$

ou bien

$$P_z - P_c = K_z - K_c.$$

La différence de potentiel au contact cuivre-zinc a donc une valeur constante.

(¹) Cette équation se trouve déjà dans le Mémoire de 1847.

Si l'on prend un troisième métal, le platine par exemple, on aura

$$P_p - P_c = K_p - K_c$$

ou

$$P_p - P_z = K_p - K_z = K_p - K_c + (K_c - K_z),$$

équation qui exprime la loi des tensions.

Les quantités K , que M. Helmholtz nomme *constantes galvaniques des métaux*, déterminent la place respective de chaque métal dans la série des tensions. Elles augmentent lorsque, dans la série des métaux, on s'éloigne des métaux nobles aux métaux facilement oxydables ⁽¹⁾.

La loi des tensions ne s'applique qu'à une chaîne formée de corps pris à la même température et qui conduisent sans se décomposer. Dans une telle chaîne, l'électricité tend vers un état d'équilibre. Mais si l'on intercale dans la chaîne des conducteurs électrolytiques, l'équilibre ne peut pas s'établir : l'électricité ne reste pas au repos, en raison des réactions chimiques qui se produisent.

M. Helmholtz applique la théorie de la couche double au développement de l'électricité par le frottement : le dégagement d'électricité sur le plateau de verre d'une machine électrique et sur les coussins enduits d'amalgame est dû, d'après l'éminent physicien, au contact intime de ces deux corps, contact qui produit dans ce cas une couche double analogue à celle qui se forme au contact d'un plateau de zinc et d'un plateau de cuivre. Seulement, dans ce dernier cas, les deux corps en contact étant bons conducteurs, la charge qu'ils gardent après leur séparation est celle qui se trouvait en un point de leur surface au dernier instant de leur contact ; la plus grande partie des électricités de la couche double se recombine pendant la séparation des plateaux, l'électricité revenant à l'équilibre, dans les bons conducteurs, avec une vitesse

(1) *Abhandl.*, t. I, p. 910.

en comparaison de laquelle la vitesse dans les mouvements mécaniques est négligeable. Par un calcul très simple, M. Helmholtz montre que, si le plateau de zinc gardait toute la charge qu'il possède pendant qu'il touche le plateau de cuivre maintenu en communication avec le sol, son potentiel, après la séparation, deviendrait 39270000 fois plus grand, et il pourrait fournir des étincelles de 891^{cm} de longueur (¹).

Au contraire, dans le cas où l'un des corps en contact est un mauvais conducteur, comme dans les machines électriques à frottement, les électricités de la couche double ne se recombinent pas, après la séparation des surfaces en contact. Il en résulte, comme le montre le calcul, que le potentiel du plateau de verre croît ra-

(¹) En effet, en désignant par A la différence de potentiel des deux plateaux, par D la distance entre les deux moitiés de la couche double, la densité σ de l'électricité sur le plateau de zinc sera donnée par la formule

$$4\pi\sigma = \frac{A}{D},$$

et la charge du plateau, supposé circulaire, et de rayon R, sera

$$\pi R^2 \sigma = \frac{AR^2}{4D}.$$

La capacité d'un plateau circulaire isolé, de rayon R, étant $\frac{2R}{\pi}$, le potentiel du plateau de zinc, après la séparation, sera

$$P = \frac{\pi R^2 \sigma}{\left(\frac{2R}{\pi}\right)} = \frac{1}{2} \pi^2 R \sigma = \frac{1}{8} \pi \frac{RA}{D}.$$

Si $R = 10^{\text{cm}}$ et $D = \frac{1^{\text{mm}}}{10^6}$, on aura

$$P = 39270000 A.$$

D'après Sir W. Thomson, une pile de 5510 daniells donnerait entre deux plateaux faiblement courbés une étincelle de $\frac{1^{\text{cm}}}{8}$ de longueur. En supposant $A = 1^{\text{d}}$, on trouve, pour la longueur de l'étincelle que pourrait fournir le plateau de zinc, 891^{cm}. (Voir *Abhandl.*, t. I, p. 860-861.)

pidement, et derrière la ligne de séparation des deux corps en contact des étincelles pourraient jaillir. Le rôle de l'enveloppe de soie qu'on ajoute ordinairement aux machines à frottement serait précisément d'empêcher les étincelles, la soie étant électriquement opposée au plateau, comme la surface des coussins enduite d'amalgame. De cette manière, la couche double se conserve jusqu'au bord où le verre se sépare de l'étoffe, et il n'y a pas de décharges notables sous forme d'étincelles, les deux corps en présence étant isolants.

M. Helmholtz explique d'une manière analogue les phénomènes lumineux qu'on observe dans la chambre barométrique pendant les déplacements de la colonne mercurielle et les courants de frottement décrits par M. Zöllner ⁽¹⁾.

Dans le cas d'un métal en contact avec un liquide, M. Helmholtz admet l'hypothèse de Grotthuis.

Modification de la couche double normale par la polarisation et par l'absorption de gaz.

La différence de potentiel au contact de deux métaux ne varie pas lorsqu'à travers le contact on fait passer un courant, tant que la température des métaux est maintenue constante. Le seul passage du courant à travers les métaux ne provoque pas de phénomènes chimiques et la nature du contact ne change pas. Il en est autrement lorsqu'un métal se trouve en contact avec un liquide conducteur. La différence de potentiel et la force électromotrice du contact se modifient lorsqu'à travers ce contact on fait passer un courant. Les liquides ne pouvant conduire l'électricité que par électrolyse, en se décomposant, il en résulte une série de phénomènes d'ordre physique et

(1) *Poggend. Ann.*, t. CLVIII, p. 479-539; 1876.

chimique, qui altèrent la nature du contact et qui font varier la différence de potentiel au contact du métal et du liquide.

Lorsque deux électrodes, plongeant dans un électrolyte, sont maintenues à des potentiels différents au moyen d'une pile dont la force électromotrice est insuffisante à produire la décomposition, des atomes de l'ion positif (d'hydrogène) s'accumulent le long de la surface de l'électrode négative, et des atomes chargés négativement (d'oxygène) s'accumulent de la même manière près de la surface de l'électrode positive, jusqu'à ce que le potentiel à l'intérieur du liquide ait pris une valeur constante. Les atomes positifs attirent à la surface de l'électrode une quantité correspondante d'électricité négative, et il se forme ainsi le long de la cathode une couche double, dont la moitié positive est dans le liquide, pendant que le long de l'anode il se forme une autre couche double, dont la moitié négative est dans le liquide. Les moments de chacune des deux couches doubles vont en augmentant jusqu'à ce qu'elles aient produit une chute de potentiel égale et contraire à celle que l'ensemble des forces électromotrices mises en jeu dans la pile et aux différents contacts tend à entretenir entre les deux électrodes.

Il s'établit alors un nouvel état d'équilibre, qui est celui de la *polarisation*. Une électrode polarisée plongeant dans l'électrolyte représente donc l'une des armatures d'un condensateur à énorme capacité, l'intervalle entre les deux moitiés de la couche double, l'une distribuée sur l'électrode, l'autre attachée aux molécules de l'ion en regard, étant extrêmement petit, quoique fini.

La formation de ce condensateur, ou de la couche double de polarisation, exige une quantité d'électricité assez notable, en raison de la grande capacité du condensateur, et cette électricité est fournie par le courant *polarisant* ou courant de charge au moment où l'on ferme la pile, cou-

rant dont l'intensité diminue très rapidement. Vient-on à supprimer la pile polarisante et à réunir les deux électrodes directement, les couches doubles se détruisent, le condensateur se décharge, et le circuit sera parcouru par un courant contraire au courant polarisant, qui diminue très rapidement : c'est le courant de *dépolarisation*.

Donc, même lorsque la force électromotrice de la pile ne produit pas d'électrolyse, elle produit une polarisation des électrodes qui correspond à une dépense d'énergie, puisque le courant de dépolarisation peut la restituer sous forme de courant, par suite sous forme de chaleur et de travail. En d'autres termes, même quand il n'y a pas de phénomène chimique d'électrolyse, il y a déjà un phénomène physique, qui est la polarisation des électrodes.

Les deux électrodes se comportent comme un double condensateur et l'on peut avoir les conditions analytiques de l'équilibre correspondant à l'état de polarisation, en exprimant que les deux moitiés positives de chaque couche contiennent la même quantité d'électricité E . En désignant par S_1 et S_2 les surfaces des deux électrodes, par C_1 et C_2 leurs capacités par unité de surface (celles-ci pouvant être des fonctions de l'épaisseur de la couche) et par φ_1 , φ_2 et φ_0 les potentiels des lames métalliques et du liquide, on aura ⁽¹⁾

$$(1) \quad \begin{cases} E = S_1 C_1 (\varphi_1 - \varphi_0), \\ E = S_2 C_2 (\varphi_0 - \varphi_2). \end{cases}$$

D'autre part, en désignant par G_1 et G_2 les constantes galvaniques des deux électrodes et par L une quantité correspondante pour le liquide, nous pourrions exprimer qu'à l'état d'équilibre l'énergie potentielle qu'acquiert l'unité d'électricité positive en passant de l'une des élec-

(1) HELMHOLTZ, *Abhandl.*, t. I, p. 913.

trodes à l'autre est nulle. Nous pouvons écrire, en appelant A la force électromotrice de la pile,

$$(\varphi_1 - G_1 - \varphi_0 + L_1) + (\varphi_0 - L_1 - \varphi_2 + G_2) - A = 0$$

ou bien

$$(2) \quad \varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A.$$

De ces équations, on tire facilement

$$(3) \quad \begin{cases} E \left(\frac{1}{S_1 C_1} + \frac{1}{S_2 C_2} \right) = A + G_1 - G_2, \\ \varphi_1 - \varphi_0 = (A + G_1 - G_2) \frac{S_2 C_2}{S_2 C_2 + S_1 C_1}, \\ \varphi_0 - \varphi_2 = (A + G_1 - G_2) \frac{S_1 C_1}{S_1 C_1 + S_2 C_2}. \end{cases}$$

La différence $G_1 - G_2$ est, comme nous avons vu plus haut, égale à la différence de potentiels au contact des deux métaux formant les électrodes.

Si l'une des électrodes, S_2 par exemple, est très grande par rapport à l'autre et que les deux électrodes soient formées du même métal, $G_1 - G_2 = 0$ et $\frac{1}{S_2 C_2}$

pourra être négligé par rapport à $\frac{1}{S_1 C_1}$. La première équation du groupe (3) permettra de calculer E , si C_1 et S_1 sont connus, ou mieux, de trouver C_1 si l'on mesure A et E ⁽¹⁾.

Les deux autres équations du même groupe montrent que, dans ces conditions, $\varphi_1 - \varphi_0$ devient presque égal à A , tandis que $\varphi_0 - \varphi_2$ est très petit. Cela veut dire que si l'une des électrodes est très grande par rapport à l'autre,

(1) E peut être mesuré soit pendant la charge, comme l'a fait M. Blondlot (*Journal de Physique*, 1^{re} série, t. X, p. 277, 333, 434), soit en déchargeant le voltamètre, comme l'a fait Varley (*Proc. R. S.*, jan. 12, 1871; et *Philosoph. Transact.*, vol. CLXI, Part I, p. 129).

la grande ne se polarise presque pas : toute la polarisation se porte sur la petite électrode ⁽¹⁾.

Cet état d'équilibre persiste tant qu'il ne se produit rien qui soit capable d'enlever de l'électricité aux couches doubles. Mais si la force électromotrice de la pile polarisante s'accroît et arrive à décomposer l'électrolyte, les ions se séparent du liquide à l'état neutre en cédant une moitié de leur électricité et en empruntant une égale quantité d'électricité de nom contraire à l'électrode. En même temps, il se produit un travail électrique et un travail moléculaire. Le travail électrique à la cathode est dû au passage d'une quantité d'électricité — E du potentiel de l'électrode à celui du liquide. Le travail moléculaire consiste principalement en ce que les équivalents positifs (+ E) liés au cation s'en séparent, et qu'en échange des équivalents négatifs (— E) s'y introduisent. En outre, il faut tenir compte des travaux plus faibles provenant de la dissolution et du changement d'état moléculaire. Si l'on désigne par K_1 l'ensemble des travaux moléculaires, le travail qu'il faudra fournir pour chaque unité d'électricité positive passant à l'électrode négative sera exprimé par

$$\varphi_1 - G_1 + K_1 - \varphi_{0,1},$$

$\varphi_{0,1}$ représentant la valeur du potentiel à l'intérieur du liquide à l'endroit de la moitié extérieure de la couche double ⁽²⁾. Tant que ce travail sera positif, le passage de l'électricité n'aura pas lieu. Mais ce passage se produira dès que la valeur de ce travail commencera à devenir négatif.

La valeur maxima que la différence de potentiel pourra

(¹) C'est l'artifice employé dans l'électromètre capillaire de M. Lippmann.

(²) *Abhandl.*, t. I, p. 914.

atteindre pendant la polarisation sera donc

$$(4) \quad \varphi_1 - \varphi_{0,1} = G_1 - K_1.$$

On aura une équation analogue pour l'anode.

A partir du moment où cette valeur de la différence de potentiel commencera à être dépassée, l'électrolyse se produira.

Il peut arriver que l'équation $\varphi - G - \varphi_{0,1} = K$ soit satisfaite déjà avant la fermeture du circuit, et alors le courant ne changera rien à cet état; il n'aura pas à former une nouvelle couche double à l'électrode où cette condition est satisfaite. Ce cas se présenterait, d'après M. Helmholtz, dans les piles à courants constants où un métal plonge dans une dissolution de son sel. Lorsque deux électrodes du même métal plongent dans une dissolution du sel de ce métal, la condition précédente étant satisfaite aux deux électrodes, l'anion et le cation étant formés par le même métal, il ne se produit pas de couches doubles aux électrodes et la décomposition commence immédiatement, si faible que soit le courant. Lorsque l'une des électrodes seulement est formée avec le métal que contient l'électrolyte, la condensation se produira seulement sur l'autre électrode, et l'électrolyse aura lieu lorsque la couche double aura atteint sur cette autre électrode une épaisseur suffisante pour satisfaire à la condition énoncée plus haut. Un métal ne pourra donc pas se polariser dans une dissolution de son sel. On conçoit qu'en introduisant dans un électrolyte contenant une électrode polarisée une dissolution d'un sel de cette électrode, la couche double produite par le courant polarisant devra se détruire immédiatement et l'électrode se dépolariser. On sait que M. Lippmann a trouvé qu'un métal se dépolarise dans une dissolution de son sel ⁽¹⁾.

(1) *Journal de Physique*, 1^{re} série, t. VIII, p. 43; 1879.

En résumé, la polarisation, dans la théorie de M. Helmholtz, ne serait autre chose que la formation d'une couche double, grâce à la condensation de l'électricité, amenée par le courant, sur l'électrode et sur la surface du liquide en contact avec celle-ci : une électrode polarisée formerait donc avec l'électrolyte un condensateur dont la lame isolante serait l'intervalle entre les molécules des ions et la surface métallique. S'il en est ainsi, on pourra, en polarisant un métal dans un électrolyte, modifier l'épaisseur de la couche double normale, et par là la différence de potentiel qui existe au contact du métal et de l'électrolyte, et même intervertir le sens des deux moitiés de la couche double. Par exemple, si un métal, comme le mercure, forme au contact d'un électrolyte une couche double dont la moitié positive est sur le métal, on pourra, en polarisant le mercure négativement (par l'hydrogène), diminuer d'abord l'épaisseur de cette couche, l'annuler et en changer le sens, c'est-à-dire former une nouvelle couche double où la moitié négative sera sur le métal, suivant la force électromotrice du courant de charge.

L'idée de l'analogie d'une surface métallique polarisée et d'un condensateur serait due, d'après M. Helmholtz ⁽¹⁾, à Sir W. Thomson. Elle a été confirmée expérimentalement par Varley ⁽²⁾ et par Maxwell.

Dans son *Traité d'Électricité*, Maxwell, faisant ressortir toutes les analogies expérimentales d'un voltamètre polarisé et d'une bouteille de Leyde, cite entre autres le phénomène de la décharge résiduelle comme étant commun aux deux appareils en question. « En effet, dit-il, si, après avoir réuni les électrodes (du voltamètre) pendant

(¹) *Abhandl.*, t. I, p. 902.

(²) Varley a eu le premier l'idée de chercher la capacité d'un voltamètre. Il a même déterminé, au moyen de cette capacité, la distance entre les deux couches doubles. (Voir *Philosoph. Transactions*, t. CLXI, Part I, p. 129.)

un temps suffisant pour produire la décharge, en apparence complète, on les sépare pour un temps, puis on les réunit de nouveau, on obtient une seconde décharge allant dans le même sens que la première ⁽¹⁾. » M. Bernstein a montré que la décharge d'un voltamètre est oscillatoire comme celle d'un condensateur ordinaire. Les particularités de la décharge d'un condensateur se reproduisent donc dans la décharge d'un voltamètre.

Complications d'ordre chimique.

Jusqu'à présent j'ai examiné la polarisation débarrassée de toutes les complications qui l'accompagnent. Mais, en fait, il se produit pendant la charge d'un voltamètre une série de complications d'ordre chimique qui font qu'une électrode polarisée n'est pas en tous points identique à un condensateur à isolement parfait. Le courant de charge dure dans le voltamètre bien plus longtemps que dans le cas d'un condensateur, diminue plus lentement que le courant de décharge, qui n'est pas non plus instantané, et en réalité ne cesse jamais. Ce courant très faible vient compenser la dissipation ou la déperdition spontanée de la polarisation, comme l'a montré M. Blondlot ⁽²⁾.

Toutefois, l'analogie du voltamètre et du condensateur se continue même dans les complications. En effet, dans un condensateur où la lame isolante n'est pas un gaz, mais une substance solide, comme le verre par exemple, le courant de charge ne s'arrête pas non plus d'une façon complète. Il se produit le phénomène de la pénétration, qui augmente la durée de la charge; celle-ci peut même se prolonger indéfiniment sous forme d'un courant excessi-

⁽¹⁾ MAXWELL, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, t. I, p. 360.

⁽²⁾ *Journal de Physique*, 1^{re} série, t. X, p. 333.

vement faible, eomme dans le cas du voltamètre. De même la décharge du condensateur n'est pas instantanée lorsque la pénétration est grande. En outre, dans un condensateur il y a la déperdition spontanée, qui est l'analogue de la dissipation spontanée de la polarisation. Un voltamètre se comporte donc comme un condensateur dont la lame isolante n'est pas un isolant parfait.

Polarisation du platine.

Un cas remarquable dans l'étude de la polarisation, remarquable par les complications d'ordre chimique qu'il présente, est celui où les deux électrodes sont en platine et où les ions sont l'hydrogène et l'oxygène.

On sait, depuis les recherches de Graham sur l'absorption des gaz par les métaux, que le platine peut absorber l'hydrogène en quantité notable, quoique moindre que n'en absorbe le palladium. Quant à l'absorption de l'oxygène, Graham n'a pu la mettre en évidence.

Toutefois, les expériences de M. Helmholtz sur la polarisation dans les liquides privés de gaz ⁽¹⁾ avaient déjà montré que l'oxygène devait s'absorber par le platine comme l'hydrogène, seulement en quantité plus faible. M. Helmholtz explique ainsi le courant persistant dans un voltamètre polarisé par l'effet des gaz occlus dans l'électrode ou dissous dans l'électrolyte. Ces gaz, par leurs combinaisons réciproques à l'intérieur du liquide, accompagnées de pénétration ⁽²⁾ dans les électrodes, produiraient ce courant faible que M. Helmholtz appelle *courant de convection* ⁽³⁾. Ce courant existerait donc sans qu'il y ait dégagement apparent de gaz aux électrodes.

⁽¹⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 828.

⁽²⁾ Les expériences de M. Root (*HELMHOLTZ, Abhandl.*, t. I, p. 835) sur la pénétration de la polarisation dans le platine prouvent que les ions, surtout l'hydrogène, peuvent traverser ce métal.

⁽³⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 828.

Depuis, les conclusions de M. Helmholtz ont été confirmées par M. Berthelot ⁽¹⁾ au moyen de mesures calorimétriques directes. M. Berthelot a montré, en effet, que le platine absorbait non seulement l'hydrogène, mais encore l'oxygène, en quantité, il est vrai, moindre que le premier gaz. D'après l'éminent chimiste, le platine formerait avec l'hydrogène un hydrure, et avec l'oxygène un oxyde. M. Berthelot a mesuré les quantités de chaleur correspondant à l'absorption par le platine de l'un ou de l'autre des deux gaz, et il montre que, pour décomposer l'eau en présence du platine, on n'a besoin que d'une force électromotrice correspondant à la différence entre celle qui répondrait à la séparation de l'hydrogène et de l'oxygène ($34^{\text{cal}}, 5$) et la somme de celles qui répondraient à la formation de l'hydrure ($14^{\text{cal}}, 2$ et même 17^{cal}) et du composé oxydé. Cette dernière est inconnue, mais considérable. On pourrait ainsi expliquer les indices d'électrolyse qu'on observe même avec un très faible courant. « Mais les changements qui surviennent dans la constitution chimique des électrodes et dans leur conductibilité, en raison des gaz absorbés, peuvent arrêter le phénomène, qui recommence aussitôt que les gaz unis au platine ont été écartés par dissociation, diffusion dans les liqueurs, par l'air dissous, etc. ⁽²⁾. »

Toutefois, d'après M. Helmholtz, l'hydrogène ne commence à être absorbé que lorsque la force électromotrice a dépassé une certaine limite qui serait de $0^{\text{d}}, 2$ environ ⁽³⁾. M. Helmholtz admet que la combinaison de l'hydrogène et du platine pourrait ne pas être une combinaison effectuée d'après les lois des proportions fixes.

Il résulte de ce qui précède que la polarisation du

⁽¹⁾ *Journal de Physique*, 2^e série, t. I, p. 344.

⁽²⁾ *Ibid.*, p. 346.

⁽³⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 903 et 918.

platine se complique beaucoup par les gaz absorbés. Ceux-ci, en modifiant la nature de la surface qui est en contact avec l'électrolyte, pourront modifier en même temps la couche double.

Suivant la quantité de gaz absorbée, la moitié positive de la couche double pourra être tantôt sur le métal, tantôt dans le liquide. Une lame de platine polarisée par l'hydrogène ne pourra être assimilée rigoureusement à un condensateur que tant que la force électromotrice du courant de charge est au-dessous de $0^d, 15$ environ, et alors la couche double sera formée uniquement aux dépens de l'électricité fournie par la pile. Au delà de cette limite, la nature et l'épaisseur de la couche double dépendront de la quantité de gaz absorbée par l'électrode, de la quantité de gaz condensée à sa surface et de celle qui aura pénétré dans le métal. La même chose aura lieu pour l'électrode polarisée par l'oxygène. Seulement, dans ce cas, la limite où l'absorption du gaz commence est plus reculée ⁽¹⁾.

Il y a donc, dans le cas du platine polarisé, trois phases à considérer : une première phase de condensation électrique et de formation d'une couche double tout à fait analogue à celle d'un condensateur ; elle serait comprise, d'après les nombres donnés par M. Helmholtz ⁽²⁾, entre $-0^d, 15$ et $+0^d, 7$. La seconde phase serait caractérisée par l'absorption des gaz, mais sans électrolyse franche. Elle s'étend depuis les limites que je viens d'indiquer jusqu'à la force électromotrice de $1^d, 6$ environ. Enfin, la troisième phase, celle de l'électrolyse, où la force électromotrice de polarisation garde une valeur à peu près constante.

On conçoit aisément que l'électrode négative, absorbant

⁽¹⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 903.

⁽²⁾ *Ibid.*

des quantités notables d'hydrogène, se comportera autrement que l'électrode positive. Ce fait a été observé par M. Bouty ⁽¹⁾, et il se trouve confirmé par les expériences qui seront décrites plus bas.

CHAPITRE I.

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES. EXTENSIONS DE CES PHÉNOMÈNES AUX LIQUIDES ORGANIQUES NON MISCIBLES A L'EAU.

Nous avons vu, dans l'exposé précédent de la théorie de la couche double, qu'une telle couche se trouve au contact de deux corps hétérogènes quelconques et que les couches uniformes d'électricité de signes contraires sont séparées l'une de l'autre d'un intervalle qui est probablement de l'ordre de grandeur de la distance intermoléculaire. Cette idée fondamentale peut suggérer certaines expériences susceptibles de confirmer la théorie. En effet, admettons que deux corps conducteurs en contact forment un condensateur; il en résulte que, si, par un moyen quelconque, nous parvenons à étendre brusquement la surface de contact des deux corps, il devrait se produire un mouvement électrique en raison de la variation de capacité qu'éprouverait le condensateur et l'on pourrait chercher à observer ce mouvement électrique. Les corps qui se prêtent le mieux à ce genre d'expériences sont les liquides non miscibles. En effet, la surface de contact de deux liquides pouvant s'étendre très facilement, on a ainsi un condensateur dont les deux armatures sont très extensibles. En particulier, on peut prendre le mercure, qui est très bon conducteur et qui ne se mélange à aucun autre liquide, et une dissolution électrolytique quelconque qui n'est jamais infiniment conductrice. On peut d'abord étudier les phénomènes qui se produisent lorsqu'on étend la surface de contact du mercure et de l'électrolyte, ensuite

(1) *Journal de Physique*, 2^e série, t. I, p. 350.

faire l'inverse : chercher si, en modifiant la couche double par la polarisation (en polarisant la surface de contact mercure-électrolyte), la grandeur de cette surface de contact augmente. Ce sont là les expériences bien connues de M. Lippmann ⁽¹⁾ sur les phénomènes électrocapillaires, auxquelles, du reste, ce physicien a été conduit par une tout autre idée.

Sans entrer dans les détails des phénomènes étudiés par M. Lippmann, je rappellerai seulement que ces phénomènes sont réversibles et qu'ils peuvent se diviser en deux groupes, l'un étant, pour ainsi dire, l'inverse de l'autre. Dans l'un des groupes, on peut ranger les phénomènes dus soit à l'extension ou à la contraction mécaniques de la surface mercure-eau acidulée, c'est-à-dire à l'augmentation ou à la diminution de la capacité du condensateur, soit à la création de la couche double. Ici se rapportent l'expérience de l'entonnoir, où à chaque nouvelle goutte il y a formation d'une couche double, extension de cette couche, et l'expérience de l'inclinaison de l'un des deux vases communicants, chacun contenant du mercure surmonté d'une couche d'eau acidulée. A l'autre groupe appartiennent tous les phénomènes dus à la variation de la tension superficielle par la polarisation, c'est-à-dire par la modification de la couche double.

M. Lippmann, dans son Mémoire, n'introduit pas l'hypothèse de la couche double. Il établit expérimentalement les deux lois qui régissent les phénomènes électrocapillaires, en prenant comme fait l'existence d'une différence de potentiel au contact mercure-électrolyte. Plus tard, en 1881, M. Helmholtz a fait vérifier par M. A. Koenig, à l'aide d'une nouvelle méthode, les lois établies par M. Lippmann. Cette méthode consistait à déterminer la constante capillaire d'une goutte de mercure polarisée, en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 494.

mesurant le rayon de courbure au sommet de la goutte ⁽¹⁾.

Dans un Mémoire ⁽²⁾ où il expose les résultats des expériences de M. Kœnig, M. Helmholtz applique aux phénomènes électrocapillaires la théorie de la couche double. Il admet qu'à la surface de contact mercure-électrolyte il existe une telle couche, dont la moitié positive est sur le mercure. Les éléments de la surface de mercure électrisés positivement se repoussent mutuellement, et ils sont attirés par les éléments de la couche opposée. Mais les éléments d'une même couche étant plus près les uns des autres que des éléments de la couche opposée, la force répulsive sera supérieure à la force attractive et tendra à faire subir une extension à la surface mercure-électrolyte. Autrement dit, la couche double aura pour effet de diminuer les attractions moléculaires de la surface de mercure, par suite de diminuer la tension superficielle. Il en résulte donc que la tension superficielle doit atteindre un maximum lorsque la surface n'est pas électrisée. Or, M. Lippmann avait montré que la tension superficielle atteint, en effet, un maximum lorsqu'on polarise la surface mercure-eau acidulée par une force électromotrice de 0^d,9. Passé cette valeur de polarisation, les phénomènes sont renversés : l'extension de la surface rend le mercure positif, au lieu de le rendre négatif, et c'est la contraction qui le rend négatif.

Si l'on assimile la surface mercure-eau acidulée à un condensateur et si l'on admet, comme nous l'avons dit plus haut, que la polarisation consiste dans une condensation électrique qui se produit sur les surfaces polarisées en regard, la polarisation négative du mercure doit tendre à annuler la couche double et à augmenter la tension superficielle. Par conséquent, la force électromo-

⁽¹⁾ *Wiedemann's Ann.*, t. XVI, p. 1; 1882.

⁽²⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 925.

trice de polarisation nécessaire pour produire ce maximum, c'est-à-dire 0^d,9, doit être égale à la force électromotrice normale de contact mercure-eau acidulée (1).

Des expériences de M. A. Kœnig nous retiendront deux faits :

1° On peut décharger la couche double de la goutte en la mettant en communication avec un entonnoir rempli de mercure, dont la pointe, par laquelle ce liquide s'échappe avec une grande vitesse, plonge dans l'électrolyte. Et cela, comme l'explique M. Helmholtz, parce que le mercure en contact avec le liquide ne se charge pas instantanément : il se charge lentement et les gouttes en emportant l'électricité positive de la couche double mettent le mercure au potentiel du liquide (2). La couche double demandant un certain temps pour se former, le mercure n'a pas le temps de se charger si l'écoulement est assez rapide. En déchargeant ainsi la goutte, M. Kœnig a pu constater que la tension superficielle devenait maxima.

2° La tension superficielle de la goutte dans une dissolution d'un sel de mercure garde toujours la même valeur, quelle que soit la force électromotrice du courant polarisant.

M. Lippmann (3) a précisé l'hypothèse de la couche double, dans le cas que nous considérons, en montrant

(1) Ce fait, dans l'hypothèse de la couche double, résulte immédiatement de l'équation de M. Lippmann

$$X = -\frac{dA}{dx},$$

X étant la capacité électrique de l'unité de surface mercure-eau à force électromotrice constante, A la constante capillaire et x la différence de potentiel à la surface eau-mercure. Au moment du maximum, $\frac{dA}{dx} = 0$, par suite $X = 0$; la différence de potentiel doit également être nulle, puisque la capacité est nulle.

(2) *Abhandl.*, t. I, p. 936, et *Wiedemann's Ann.*, t. XVI, p. 35.

(3) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 686.

qu'elle conduit à une relation parabolique du second degré entre la constante capillaire et la force électromotrice, ce qui se vérifie par l'expérience ⁽¹⁾. En partant de là, M. Lippmann a montré qu'avec les données de ses expériences on pouvait calculer la distance qui sépare le mercure de l'eau acidulée dans ce condensateur mercure-eau. Il arrive à un nombre $\left(\frac{1^{\text{mm}}}{35 \cdot 10^6}\right)$, à peu près égal à celui que M. Thomson avait obtenu, comme nous avons plus haut, par un tout autre procédé.

Les phénomènes électrocapillaires à la surface mercure-électrolyte étant étudiés par M. Lippmann, il était intéressant de rechercher si ces phénomènes ne pouvaient pas se généraliser et s'étendre à d'autres liquides non miscibles à l'eau ou aux électrolytes. Dans l'hypothèse de la couche double, cette généralisation était à prévoir comme une conséquence nécessaire. Malheureusement, presque tous les liquides qui ne se mélangent pas avec l'eau sont des liquides organiques isolants. Déjà M. Lippmann, dans son Mémoire, se demande si les lois établies pour l'eau acidulée subsistent pour les liquides isolants.

Un fait que j'ai observé à propos d'autres expériences m'a permis d'aborder cette question. J'avais remarqué que les liquides isolants, tels que le sulfure de carbone, la benzine, l'essence de térébenthine, non miscibles à l'eau, laissés en contact avec ce liquide pendant quelque temps, acquéraient une conductibilité notable qu'on peut facilement mettre en évidence à l'aide de l'électromètre capillaire de M. Lippmann. Ces liquides absorbent l'eau et deviennent conducteurs. L'éther est le liquide dont la conductibilité augmente le plus; la benzine, au contraire, résiste plus que tous les autres liquides à la pénétration de l'eau.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 687.

C'est avec ces liquides, qui, tout en restant non miscibles à l'eau, deviennent conducteurs par le contact plus ou moins prolongé avec elle, que je me suis proposé de faire les expériences et de rechercher si la constante capillaire à la surface de contact d'un tel liquide et de l'eau, ou d'un électrolyte, ne varie pas sous l'action d'une force électromotrice. Si elle varie, cela prouvera que la surface de contact du liquide organique, de l'éther par exemple, et de l'eau est susceptible d'être polarisée. Aussi ai-je cherché à établir ce fait par une expérience directe.

Polarisation de l'éther en contact d'un liquide électrolytique.

J'ai réussi à montrer expérimentalement que l'éther au contact d'une dissolution saturée de sulfate de zinc peut se polariser. J'ai choisi l'éther, parce qu'il devient plus conducteur, par le contact de l'eau, que les autres liquides isolants.

Voici comment j'ai fait l'expérience :

Dans un tube en U on verse du sulfate de zinc dans l'une des branches et de l'éther dans l'autre; une lame de zinc amalgamé plonge dans le sulfate de zinc et une autre lame, enveloppée dans du papier buvard imbibé du même sel, plonge dans l'éther. Cette disposition empêche le contact entre ce liquide et le zinc nu. Les deux lames de zinc, n'étant directement en contact qu'avec le sulfate du métal qui les constitue, forment deux électrodes impolarisables. Un commutateur convenablement disposé permet de les mettre alternativement en communication avec un électromètre capillaire ou avec une pile de quatre éléments Bunsen. On fait passer le courant pendant un instant, puis, en tournant brusquement le commutateur, on met les deux lames en communication avec l'électromètre capillaire. Celui-ci indique, par un déplacement

de son ménisque, que l'éther est polarisé au contact du sulfate de zinc. La polarisation augmente avec la durée du courant polarisant, ce qui prouve que le déplacement de l'électromètre est bien dû à une polarisation et non à une charge statique des électrodes. D'ailleurs, ce déplacement est bien plus lent que dans le cas d'une décharge statique. Donc l'éther au contact de l'eau saturée de sulfate de zinc se polarise par le courant, de la même manière que le ferait une électrode métallique (1).

*Variation de la constante capillaire
à la surface eau-éther.*

Cela étant, je vais montrer que la constante capillaire à la surface eau-éther varie lorsqu'on polarise cette surface.

1. A cet effet, je prends un tube dans le genre de celui de l'électromètre Lippmann, je le fixe verticalement en faisant plonger son bout capillaire dans de l'eau saturée d'azotate d'urane contenue dans un verre. Le tube est rempli d'éther, rendu plus conducteur par du sulfate d'urane dont on le sature. Un fil de platine plonge dans l'éther et arrive jusqu'à la naissance de la partie capillaire du tube; un autre fil de platine plonge dans l'eau. Un microscope pourvu d'un micromètre oculaire est fixé horizontalement et braqué sur le ménisque éther-eau. Lorsque celui-ci a pris une position d'équilibre dans le tube capillaire, on met les deux électrodes de platine en communication avec les pôles d'une pile de quinze élé-

(1) M. Du Bois-Raymond a observé une polarisation à la surface de séparation des liquides électrolytiques, mais dans des conditions tout à fait différentes de celles qui sont rapportées ici. Là, il s'agissait de liquides miscibles, comme le sulfate de cuivre et le sel marin, séparés par une cloison perméable, comme une vessie. (Voir *Monatsberichte der Berliner Akademie*, 17 juillet et 4 août 1856, et 31 janvier 1859; voir aussi *Untersuchungen*, t. I, p. 446.)

ments Bunsen, de manière que le pôle négatif de la pile communique avec le fil plongeant dans l'éther. On constate que le ménisque se déplace et monte dans le tube. Ce déplacement devient de plus en plus lent, à mesure que le ménisque avance; arrivé à un point, il s'arrête, s'y maintient pendant quelques instants, pour se mettre à redescendre d'abord lentement, puis un peu plus vite. Le ménisque passe ainsi par une position maxima. Si, pendant que le ménisque descend, après avoir passé par cette position maxima, on intervertit à l'aide d'un commutateur le sens de la polarisation, le ménisque revient vers sa position maxima et de là il se met de nouveau à descendre. Avec une force électromotrice de quinze éléments Bunsen le déplacement de l'image est très visible. Si l'on diminue graduellement la force électromotrice de la pile (tout en laissant le pôle négatif de la pile en communication avec l'éther), on constate que les déplacements du ménisque deviennent plus lents et que le temps qu'il met pour atteindre sa position limite (en montant) devient de plus en plus long; les mouvements sont surtout lents aux environs de cette position. Si, pendant qu'il monte, on intervertit le sens du courant polarisant, en mettant le pôle positif en communication avec l'éther, le ménisque s'arrête un instant pour se mettre à descendre d'abord assez vite, puis de plus en plus lentement.

Avec cinq éléments Bunsen, le pôle négatif communiquant avec l'éther, le ménisque est monté d'abord relativement vite (10^{div} micrométriques en trois minutes); puis, après s'être déplacé de 18^{div} , il s'est arrêté, pendant une heure, dans une position invariable. Quand on a changé le sens de la polarisation, le ménisque est redescendu d'un mouvement qui allait en se ralentissant.

Ces expériences s'expliquent bien par la variation de la constante capillaire de la surface eau-éther avec la différence électrique à cette surface : lorsque cette dernière

croît d'une manière continue, la constante capillaire croît d'abord, atteint un maximum et décroît ensuite. La résistance de l'éther, même saturé d'azotate d'urane, étant énorme, l'électricité arrive à la surface du ménisque très lentement et l'influence de la déperdition devient très grande. La différence électrique au ménisque varie donc très lentement, et d'autant plus lentement que la force électromotrice de la pile est plus faible; par suite, la vitesse du déplacement du ménisque varie dans le même sens. Ce déplacement se ralentit à mesure que la constante capillaire s'approche de son maximum; il se ralentit aussi à mesure que le ménisque descend, lorsque l'éther communique avec le pôle positif; car, dans ce cas, la colonne capillaire s'allongeant, le temps que met l'électricité pour arriver au ménisque croît de plus en plus.

Ces expériences ont été répétées avec le sulfure de carbone au contact de l'eau acidulée; elles ont donné les mêmes résultats. Le sulfure de carbone contenant des traces d'eau, étant plus résistant que l'éther, il faut employer des forces électromotrices plus grandes. Dans une série de ces expériences, on s'est servi d'un électrophore qu'on déchargeait à travers le sulfure de carbone. Il y a encore une précaution à prendre lorsqu'on opère avec le sulfure de carbone: il faut, dans chaque série d'expériences, changer le tube capillaire, parce que la surface du sulfure ne se maintient pas longtemps propre; il s'y dépose de petits cristaux de soufre qui obstruent petit à petit le tube capillaire et gênent les mouvements du ménisque.

L'explication que je viens de donner de ces phénomènes se trouve confirmée par l'expérience suivante:

Je charge un électromètre capillaire à tube très fin à travers une couche de benzine contenue dans un tube de verre, de 1^m,37 de longueur et de 2^{mm} de section, avec une force électromotrice de 5 volts, en polarisant négati-

vement le mercure du tube capillaire. On voit le mercure rentrer lentement et arriver à sa position maxima. Là, il s'arrête un peu pour se mettre à descendre vers la pointe. On le laisse descendre sur une certaine longueur au delà du maximum et, à ce moment, l'on intervertit brusquement le sens du courant de charge. Le mercure capillaire, tout en recevant maintenant de l'électricité positive, rentre au lieu de sortir, comme il l'aurait fait sans l'interposition de la couche de benzine. Il se dirige maintenant vers sa position maxima, et, l'électricité positive arrivant très lentement, les premières portions de cette électricité ne servent qu'à neutraliser la charge négative qu'on a communiquée au mercure capillaire. Cette neutralisation demande un temps appréciable, pendant lequel le potentiel de mercure augmente et le mercure rentre.

Arrivé à sa position maxima, le ménisque s'arrête un peu, pour se mettre à descendre très rapidement. Si, pendant cette descente, on intervertit de nouveau le sens du courant, le mercure revient de nouveau vers sa position maxima, pour se mettre à descendre ensuite.

On voit donc qu'on peut, avec l'électromètre capillaire, observer les mêmes phénomènes que j'ai décrits plus haut : il suffit pour cela de polariser très lentement la surface du mercure capillaire.

2. On peut reproduire avec l'éther et le sulfure de carbone les expériences bien connues de M. Lippmann, qui consistent à faire couler du mercure par la pointe d'un entonnoir effilé plongeant dans l'eau acidulée qui se trouve au-dessus d'une couche de mercure, ou à déformer mécaniquement la surface eau-mercure. Pour la première expérience, on se sert du tube effilé décrit plus haut. On laisse couler l'éther ou le sulfure de carbone dans l'eau et l'on met les deux électrodes de platine en communication avec un électromètre capillaire.

Le déplacement du ménisque de l'électromètre indique

que l'éther ou le sulfure de carbone se charge négativement ⁽¹⁾.

Pour la seconde expérience, je me sers d'un tube en U contenant dans l'une de ses branches du sulfure de carbone ou de l'éther saturé d'azotate d'urane. Les deux liquides sont mis en communication avec un électromètre Lippmann. On compense la différence électrique entre les deux fils (l'ensemble des deux fils plongeant dans des liquides différents forme une pile) à l'aide d'une dérivation prise sur le circuit d'un daniell. L'équilibre électrique étant atteint, on incline le tube autour d'une horizontale passant par les axes des deux branches, et l'on constate, par le déplacement du ménisque de l'électromètre, que l'éther et le sulfure de carbone s'électrisent négativement. En ramenant le tube dans sa position primitive, l'électromètre revient à son point de départ. Dans cette expérience, on peut remplacer l'électromètre par un galvanomètre à fil fin, et le tube en U par deux vases contenant chacun de l'eau saturée d'azotate d'urane, surmontée d'une couche d'éther saturé du même sel. A l'aide d'un siphon, on établit la communication entre les liquides correspondants, entre les couches d'eau par exemple, tandis que deux électrodes de platine plongent dans les couches d'éther. On peut également mettre dans les deux vases du sulfure de carbone surmonté d'une couche d'eau acidulée. L'expérience réussit particulièrement avec l'éther et l'eau saturée d'azotate d'urane.

3. Lorsqu'on met au contact de l'eau une dissolution excessivement concentrée d'acide phénique dans l'alcool, ou bien qu'on fond au contact de l'eau de l'acide phénique cristallisé, il se sépare un liquide transparent plus dense que l'eau et qui ne se mélange pas à celle-ci. Les

(1) Dans cette expérience, on égalise préalablement les différences électriques qui peuvent exister entre les deux fils de platine, au moyen de compensations.

deux liquides sont séparés par un ménisque très net. J'ai pu faire avec ce liquide l'expérience de l'entonnoir, et j'ai constaté que l'acide phénique joue, au point de vue des phénomènes électrocapillaires, le rôle du mercure par rapport à l'eau, de même que l'éther ou le sulfure de carbone. J'ai observé le déplacement du ménisque dans un tube capillaire tout à fait comme avec l'éther. Seulement, l'acide phénique conduisant mieux l'électricité, l'expérience peut être faite avec des forces électromotrices plus faibles. On peut commencer avec un demi-daniell et aller jusqu'à 2 bunsens environ. Avec des forces électromotrices supérieures à 2 bunsens, on observe des phénomènes qui marchent en sens contraire de ceux qu'on peut voir avec de faibles forces électromotrices. Cela tient à ce qu'on a dépassé le maximum. Ce maximum correspond à 1^v,6 environ (entre 1^v,5 et 1^v,9) ⁽¹⁾.

4. M. André ⁽²⁾ a trouvé que, lorsqu'on fait passer un courant prolongé d'ammoniaque dans une dissolution froide et concentrée de sulfate de zinc, le liquide se partage en deux couches : il se sépare au fond du vase un liquide huileux très transparent, formant un ménisque très net à la limite des deux couches ⁽³⁾. On peut même colorer le liquide inférieur avec de la tropæoline, sans que le liquide supérieur, composé surtout d'ammoniaque, se

(1) Si, dans l'expérience de l'entonnoir, on polarise négativement l'acide qui s'écoule, au moyen d'une grande force électromotrice (6 bunsens), on constate que l'écoulement s'accélère à vue d'œil. Il se ralentit, au contraire, lorsqu'on intervertit le sens de la polarisation.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XLIII, p. 272.

(3) La couche supérieure, d'une densité voisine de 0,95, ne renferme guère que de l'ammoniaque; cependant une petite quantité de sulfate de zinc reste encore en dissolution, environ 6 pour 100. La couche inférieure, dont la densité est voisine de 1,25, présente sensiblement la composition suivante :



colore. Malheureusement, lorsque la température augmente, une partie du liquide inférieur se dissout dans l'ammoniaque, laquelle, d'ailleurs, n'est jamais complètement dépourvue de sulfate de zinc.

J'ai essayé de reproduire avec ces deux liquides séparés l'expérience de l'entonnoir, en faisant couler des gouttes du liquide huileux dans l'ammoniaque qui en est séparée, et l'expérience n'a pas réussi : le liquide ne se chargeait pas. Cela pourrait tenir à ce que les deux liquides contiennent les mêmes éléments, l'ammoniaque et le sulfate de zinc, seulement dans des proportions différentes, et que, pour cette raison, ils ne se polarisent pas l'un au contact de l'autre; tout à fait comme les métaux ne se polarisent pas dans les dissolutions de leurs sels, comme le mercure, dans les expériences de M. A. König, conservait au contact de l'azotate de mercure la tension maxima, malgré la polarisation.

CHAPITRE II.

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES PRODUITS PAR DES CORPS SOLIDES.

Les phénomènes électrocapillaires étant généralisés et étendus aux liquides non miscibles, je me suis proposé de rechercher si ces phénomènes ne pouvaient pas avoir une nouvelle généralisation et se retrouver dans les corps solides. Il est clair que, dans ce cas, on ne peut chercher que les phénomènes électriques résultant d'un changement de surface d'un corps solide, ou l'inverse de ces phénomènes électriques : voir si la polarisation ne produit pas un changement de surface.

Ma première idée était de faire des expériences avec certaines substances organiques qu'on obtient facilement en feuilles extensibles, telles que la gélatine ou l'albumine coagulée.

Une lame de gélatine, telle qu'on en trouve dans le

commerce, laissée pendant quelque temps dans l'eau, devient extensible et possède une élasticité assez grande pour reprendre sa forme initiale après avoir été soumise à une légère extension. Avec une telle lame, rendue conductrice, on pourrait se proposer de voir si quelque phénomène électrique accompagne l'extension de sa surface, et si ce même phénomène, changé de sens, réapparaît quand la lame étendue revient à sa forme primitive.

Mes premières expériences ont confirmé les prévisions théoriques : elles m'ont montré qu'une lame de gélatine étendue dans l'eau devenait positive par rapport à l'eau (le courant tend à aller du liquide à la gélatine à travers la surface de contact gélatine-eau) ⁽¹⁾.

Le phénomène changeait de sens lorsque la lame revenait. Ces premiers résultats obtenus, je me suis occupé de métaux ductiles, comme le cuivre, l'argent et le plomb.

Voici comment l'expérience était disposée et exécutée :

Un fil métallique recuit ff' , de 60^{cm} de longueur et de 0^{mm},4 à 0^{mm},6 de diamètre, est tendu horizontalement dans un tube de verre tt' de 50^{cm} de longueur et de 8^{mm} de section, rempli de liquide et bouché aux deux extrémités par des tampons de coton. Ce tube repose sur deux montants en liège K, K', fixés sur une planche de bois. L'une des extrémités du fil, f' , est fixée dans une borne b' et reste immobile, l'extrémité f est pincée dans une borne b fixée sur un tambour M tournant autour d'un axe horizontal. A ce tambour est fixé un levier L sur lequel on agit lorsqu'on veut étendre le fil. Grâce aux tampons de coton, le fil s'étend sans cesser d'être mouillé.

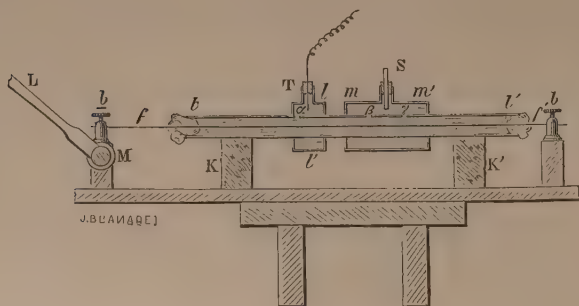
Dans quelques expériences, j'ai eu soin d'isoler les

(1) Ces expériences sont reprises maintenant par une autre méthode qui me permettra d'étudier un grand nombre de substances organiques.

extrémités du fil des tampons, des deux côtés, en le couvrant à chaud d'une couche de vernis à la gomme laque et de ne recuire que la partie du fil entre les portions ainsi isolées. Les phénomènes étaient, d'ailleurs, les mêmes que si les extrémités du fil n'étaient pas vernies.

Sur le tube tt' sont fixés deux autres tubes ll' et mm' plus larges, qui communiquent avec le tube central par de petits orifices α, β, γ , pratiqués dans ce dernier. Ces deux tubes extérieurs sont également remplis de liquide : l'un d'eux, ll' , contient une électrode témoin T , faite

Fig. 1.



avec le même métal que le fil tendu, qui est en dehors du circuit et qui sert de terme de comparaison pour les potentiels du fil ff' ; l'autre, mm' , peut être mis en communication, à l'aide du siphon S , avec un vase contenant une électrode impolarisable (une lame de cuivre plongeant dans du sulfate de cuivre).

Si l'on réunit aux bornes d'un électromètre capillaire l'électrode-témoin et le fil soumis à l'extension, on constate que ce dernier devient négatif au moment où on l'allonge de façon à dépasser la limite de l'élasticité.

L'électromètre revient à sa position initiale dès que l'extension cesse.

On peut s'assurer que ce phénomène n'est pas un phé-

nomène thermo-électrique. En effet, supposons que le fil soumis à l'extension soit un fil de cuivre. Alors, si le tube central qui dépasse le tube extérieur, comme on le voit sur la figure, est chauffé directement au moyen d'un bec Bunsen, on observe que le sens du phénomène thermo-électrique est contraire au sens du phénomène précédent : le fil devient positif. Or, on sait qu'un fil métallique s'échauffe lorsqu'on l'étend au delà de sa limite d'élasticité.

Essayons maintenant d'étendre le fil en le polarisant négativement (par l'hydrogène). On constate que, pour une certaine polarisation, le sens du phénomène est renversé : l'extension rend le fil positif. Il est facile de mesurer la force électromotrice de polarisation par une méthode de réduction à zéro, sans supprimer le courant polarisant. J'applique cette méthode de la manière suivante :

Le fil tendu est mis en communication avec le pôle négatif d'une pile P qui fournit le courant polarisant, le pôle positif de cette pile étant mis en communication avec l'électrode impolarisable ; de cette manière, toute la polarisation se porte sur le fil tendu. Puis, pendant que ce dernier se polarise, je le compare à l'électrode témoin T en compensant la force électromotrice qui existe entre eux à l'aide d'une dérivation prise sur une pile étrangère P' de 2 daniells, dérivation qui contient l'électromètre capillaire. L'électromètre est toujours ramené à la position d'équilibre.

Pour la facilité des observations, l'électromètre est muni d'un système de projection. L'image de la colonne mercurielle est projetée, à l'aide d'un objectif de microscope, sur un verre dépoli portant une graduation. On pouvait ainsi apprécier facilement le $\frac{1}{10000}$ de daniell.

Le schéma de la disposition expérimentale est représenté sur la fig. 2 ci-contre : ff' est le fil soumis à l'ex-

as par la résistance ac pour avoir la force électromotrice entre le fil ff' et l'électrode-témoin en L.-C.

Dans le cas du cuivre en contact avec l'eau contenant 2 pour 100 de sulfate de soudé, le renversement du sens du courant, dû à l'extension du fil, s'est produit, dans deux expériences, pour des forces électromotrices de polarisation égales à 0^l.206 et 0^l.243 (0^v.304 et 0^v.348).

Il y a donc pour le cuivre en contact avec un liquide conducteur une force électromotrice de polarisation pour laquelle la variation de la surface du métal ne produirait aucun effet électrique.

Interprétation de ces phénomènes.

Nous avons déjà vu, dans le cas du mercure, comment l'hypothèse de la couche double explique le phénomène du renversement des effets électriques, pendant la variation de la surface, pour une certaine polarisation. Dans cette théorie, la force électromotrice de polarisation correspondant au point où l'effet dû à l'extension de la surface du métal est nul représente la force électromotrice vraie du contact du métal et du liquide.

Les nombres cités plus haut, qui donnent la force électromotrice entre l'électrode témoin et le fil ff' au moment où l'extension de ce fil ne produit aucun effet électrique, représenteraient donc la force électromotrice de contact entre l'électrode-témoin et le liquide.

En effet, soient V_1 le potentiel du fil tendu, V_2 celui du liquide et V_3 celui du fil témoin. Au moment du renversement, on a, dans l'hypothèse de la couche double,

$$V_1 - V_2 = 0 \quad \text{ou} \quad V_1 = V_2.$$

Soit p la force électromotrice de polarisation, force électromotrice mesurée par celle qui existe entre les deux points a et s pris sur la dérivation. On a, au moment où

l'électromètre est en équilibre,

$$p = V_3 - V_2 = V_3 - V_1;$$

p est donc égal à la force électromotrice de contact entre l'électrode témoin et le liquide.

*Force électromotrice de contact entre un métal
et un liquide.*

On peut déterminer ainsi la force électromotrice de contact entre le liquide et les deux métaux séparément, par exemple entre le liquide et le cuivre et ce même liquide et le mercure. On peut former ensuite une pile cuivre-liquide-mercure et mesurer sa force électromotrice E . Celle-ci sera égale à une somme algébrique de termes

$$E = \text{Cu} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Hg} + \text{Hg} \mid \text{Cu},$$

en désignant les métaux par leurs symboles chimiques, le liquide par la lettre L , et en général par le symbole $X \mid Y$ l'excès de potentiel que présente un conducteur Y sur le conducteur X au contact avec lui. Dans cette somme, les termes $\text{Cu} \mid \text{L}$ et $\text{L} \mid \text{Hg}$ sont connus; par différence, on aura $\text{Hg} \mid \text{Cu}$, c'est-à-dire la force électromotrice de contact du cuivre et du mercure.

Mes expériences ont porté sur le cuivre, le plomb et l'argent. Quant au mercure, j'ai pu me servir du nombre donné par M. Pellat.

*Différences de potentiel au contact de quelques
métaux.*

Nous avons déjà vu que, pour le cuivre, le changement de sens que subit le courant dû à l'extension du fil se produit pour une force électromotrice variant entre $0^1,206$ et $0^1,243$, de sorte que

$$\text{L} \mid \text{Cu} = 0^1,206 \quad \text{ou} \quad = 0^1,243.$$

J'ai trouvé de même que

$$L \mid \text{Pb} = 0^1,32$$

et

$$L \mid \text{Ag} = 0^1,105.$$

Si j'adopte le nombre de M. Pellat pour la valeur de $L \mid \text{Hg}$, j'aurai

$$L \mid \text{Hg} = 0^1,6.$$

Si je forme des couples avec le liquide et les différents métaux successivement, en prenant pour électrodes dans ces couples les différentes électrodes témoins qui ont servi à déterminer les forces électromotrices de contact entre le liquide et ces métaux ⁽¹⁾, je pourrai déduire de la force électromotrice des couples la force électromotrice de contact des différents métaux.

Mais ici se présente une difficulté inhérente à toutes les mesures de ce genre : les nombres qui représentent les forces électromotrices des couples varient, ces forces électromotrices dépendant de l'état des surfaces des électrodes. Déjà M. Hankel ⁽²⁾ et plus tard M. Pellat ⁽³⁾ ont montré que la différence de potentiel apparente au contact des métaux variait avec l'état de leurs surfaces en regard. Il était à prévoir que la même influence se ferait sentir dans la mesure des forces électromotrices des couples que j'ai eu à former.

Il est bien entendu que ces couples n'ont jamais été fermés sur eux-mêmes. La mesure se faisait par la méthode de compensation exposée plus haut, et, comme j'avais dans le circuit un électromètre capillaire, la polarisation était soigneusement évitée. En outre, la température ambiante ne variait pas beaucoup : les expériences

⁽¹⁾ Plus exactement entre le liquide et les électrodes témoins.

⁽²⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXV, p. 57, et t. CXXVI, p. 286.

⁽³⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIV, p. 5.

se faisaient au mois de juin. Du reste, les variations de force électromotrice étaient assez rapides.

Dans ces conditions, l'influence de la surface pouvait être observée avec beaucoup de netteté.

En général, la force électromotrice d'un couple, même laissé ouvert, varie avec le temps : elle augmente ou diminue (dans les couples où l'un des métaux est le plomb), et cela tient également aux modifications que subissent les surfaces des métaux avec le temps, surtout lorsque ces métaux se trouvent en contact d'un liquide aqueux.

Voici les nombres que j'ai trouvés pour les forces électromotrices des différents couples que j'avais à former :

Couple plomb-liquide-cuivre.

Fils servant d'électrodes fraîchement nettoyés..	0,37
Le lendemain.....	0,36

C'est le couple le plus constant.

Couple plomb-liquide-argent.

Métaux récemment nettoyés.....	0,436
Au bout de cinq heures.....	0,423

Couple plomb-liquide-mercure.

Métaux fraîchement nettoyés.....	0,406
Au bout de cinq heures.....	0,41
Le lendemain.....	0,57

Couple cuivre-liquide-mercure.

Métaux fraîchement nettoyés.....	0,07
Au bout d'une demi-heure.....	0,05

Couple cuivre-liquide-argent.

Fil de cuivre fraîchement nettoyé, fil d'argent laissé intact.....	0,095
Les deux fils fraîchement nettoyés.....	0,094
Le lendemain.....	0,102

Les variations les plus curieuses ont été observées sur

le couple mercure-liquide-argent. Suivant le temps que les deux électrodes restent dans le liquide, l'argent forme le pôle positif ou le pôle négatif de la pile. Ainsi, en indiquant par le signe — que l'argent est le pôle négatif, j'ai trouvé :

Métaux fraîchement nettoyés.....	—0,0406
Au bout de six heures.....	—0,0047
Le lendemain.....	+0,008
Au bout de deux jours.....	+0,028

Dans une expérience où la force électromotrice du couple était + 0,004, il a suffi de frotter le fil d'argent qui servait d'électrode avec du papier buvard, pour que la force électromotrice changeât de signe.

Les forces électromotrices des couples étant variables, les nombres représentant les forces électromotrices de contact des métaux s'en trouveront nécessairement affectés. Il faudra, parmi les nombres qui représentent les forces électromotrices des couples, choisir pour le calcul des forces électromotrices de contact ceux qui correspondent le mieux aux conditions dans lesquelles on a mesuré les forces électromotrices de contact des métaux et des liquides.

Résultats des expériences.

Dans ces conditions, voici quels sont les nombres que j'ai obtenus pour les quatre métaux : Cu, Ag, Pb et Hg. J'ai

$$\text{Cu} \mid \text{Pb} + \text{Pb} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Ag} + \text{Ag} \mid \text{Cu} = 0,423;$$

or

$$\text{Cu} \mid \text{Pb} + \text{Ag} \mid \text{Cu} = \text{Ag} \mid \text{Pb},$$

donc

$$\text{Pb} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Ag} + \text{Ag} \mid \text{Pb} = 0^1,423.$$

Nous avons trouvé

$$\text{Pb} \mid \text{L} = -0^1,32, \quad \text{L} \mid \text{Ag} = 0^1,1.$$

On aura donc

$$\text{Ag} \mid \text{Pb} = 0^1,423 + 0^1,32 - 0^1,1 = 0^1,643.$$

On a de même

$$\text{Pb} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Cu} + \text{Cu} \mid \text{Pb} = 0^1,37,$$

d'où

$$\text{Cu} \mid \text{Pb} = 0^1,37 + 0^1,32 - 0^1,21 = 0^1,48.$$

De même

$$\text{Cu} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Ag} + \text{Ag} \mid \text{Cu} = 0^1,095,$$

d'où

$$\text{Ag} \mid \text{Cu} = 0^1,095 + 0^1,21 - 0^1,1 = 0^1,204.$$

Je puis former 3 couples où l'une des électrodes sera du mercure, et j'aurai

$$\text{Cu} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Hg} + \text{Hg} \mid \text{Cu} = 0^1,07,$$

d'où

$$\text{Hg} \mid \text{Cu} = 0^1,21 + 0^1,07 - 0^1,6 = -0^1,32;$$

donc

$$\text{Cu} \mid \text{Hg} = 0^1,32.$$

De même

$$\text{Pb} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Hg} + \text{Hg} \mid \text{Pb} = 0^1,406,$$

d'où

$$\text{Hg} \mid \text{Pb} = 0^1,406 + 0^1,32 - 0^1,6 = 0^1,126.$$

Finalement

$$\text{Hg} \mid \text{L} + \text{L} \mid \text{Ag} + \text{Ag} \mid \text{Hg} = -0^1,005,$$

d'où

$$\text{Ag} \mid \text{Hg} = 0^1,6 - 0^1,1 - 0^1,005 = 0^1,495.$$

En résumé, on a, pour les quatre métaux,

$$\text{Hg} \mid \text{Pb} = 0^1,126,$$

$$\text{Cu} \mid \text{Hg} = 0^1,32,$$

$$\text{Ag} \mid \text{Cu} = 0^1,204,$$

$$\text{Ag} \mid \text{Pb} = 0^1,643,$$

ce qui vérifie à $0^1,007$ près la loi des tensions.

En effet, on a



ce qui donne

$$0^1, 126 + 0^1, 32 + 0^1, 204 = 0^1, 660 = \text{Ag} \mid \text{Pb},$$

et le nombre trouvé directement est

$$0^1, 643.$$

Il est bien entendu que ces nombres doivent être considérés comme des valeurs approchées de la différence de potentiel entre les métaux, pour les raisons que j'ai déjà indiquées plus haut.

D'ailleurs, cette remarque s'applique à tous les nombres donnant les différences de potentiel apparentes des métaux. Les expériences que je viens d'exposer ont surtout pour but de confirmer la théorie de la couche double.

Je ferai encore remarquer qu'un fil de cuivre soumis à l'extension dans une dissolution concentrée de sulfate de cuivre ne donne lieu qu'à un phénomène électrique presque inappréciable et n'est pas modifié par la polarisation, parce que le fil ne se polarise pas. Il n'est pas sans intérêt de rapprocher ce fait de celui qu'a observé M. König ⁽¹⁾ à propos du mercure, à savoir : la tension superficielle d'une goutte de mercure dans une dissolution d'un sel de ce métal ne varie pas ; elle garde sa valeur maxima quelle que soit la force électromotrice de polarisation.

(1) *Wiedemann's Ann.*, t. XVI, p. 26; 1882.

Phénomènes inverses des phénomènes précédemment décrits.

M. Gouy a montré qu'une spirale faite avec une lame très mince d'or vernie d'un côté change de courbure, lorsque, plongée dans un électrolyte, on la polarise. Sa courbure augmente, elle tend à s'enrouler davantage quand on la polarise négativement, et diminue; la spirale tend à se dérouler, lorsqu'on la polarise positivement. Ce phénomène, découvert par M. Gouy, peut être considéré comme le phénomène inverse des phénomènes que j'ai décrits plus haut.

CHAPITRE III.

POLARISATION DES MÉTAUX PAR LEUR IMMERSION DANS UN LIQUIDE, PAR LE MOUVEMENT DANS LES LIQUIDES ET PAR LEUR ÉMERSION DU LIQUIDE.

Nous avons vu plus haut que, lorsqu'on approche jusqu'au contact un plateau de zinc d'un plateau de cuivre réunis métalliquement, il se produit un travail électrique correspondant à la formation de la couche double à la surface de contact des deux plateaux. La formation de la couche double donnant lieu à un mouvement d'électricité, on pourrait se proposer de chercher à le mettre en évidence.

M. Lippmann a fait à ce sujet une expérience qui est une modification très intéressante de l'expérience fondamentale de Volta. Voici en quoi elle consiste : on relie chacun des plateaux, de zinc et de cuivre, respectivement aux deux mercures d'un électromètre capillaire très sensible, et l'on approche les deux plateaux jusqu'au contact. On constate que le ménisque du mercure capillaire se déplace brusquement, indiquant une charge. Le mouve-

ment électrique qui traverse l'électromètre va du cuivre au zinc à travers le liquide.

Dès qu'on écarte les deux plateaux, on a un mouvement électrique inverse, une décharge qui va du zinc au cuivre. L'intérêt de cette expérience est surtout dans le mouvement de charge, la seconde partie de l'expérience n'étant que l'expérience fondamentale de Volta telle qu'on la fait ordinairement.

Il est évident que, dans cette expérience, le mouvement électrique qu'on observe n'est qu'une faible dérivation de celui qui se produit réellement, et cette dérivation est d'autant plus faible que les métaux sont de bons conducteurs d'électricité.

On peut rapprocher de ce phénomène un autre, celui qu'on observe lorsqu'on plonge dans un liquide deux électrodes du même métal, l'une après l'autre, au bout d'un certain intervalle de temps. On sait qu'au moment où l'on plonge la seconde électrode, les deux étant réunies par un galvanomètre, on observe un mouvement électrique qu'on appelle *courant d'immersion*.

Si l'on fait l'expérience en remplaçant le galvanomètre par un électromètre capillaire, on peut voir, à la marche du ménisque mercuriel dans le tube capillaire, qu'au moment de l'immersion il y a un véritable mouvement de charge, semblable à celui qu'on observe au moment où, dans l'expérience de M. Lippmann citée plus haut, on met en contact les deux plateaux métalliques.

M. Quincke ⁽¹⁾ et, plus tard, M. Helmholtz ⁽²⁾ ont fait ressortir l'analogie entre ces courants d'immersion et le courant qui se produit pendant l'écoulement du mercure dans l'expérience de l'entonnoir. Dans les deux cas,

⁽¹⁾ *Poggend. Ann.*, t. CLIII, p. 161.

⁽²⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 934.

le courant est un courant de charge, correspondant à la formation de la couche double.

Courants d'oscillation. — Un autre phénomène, qu'on doit rapprocher des précédents, est le courant produit par l'oscillation d'une électrode dans un liquide électrolytique. Ce phénomène a été étudié en grande partie par M. E. Becquerel ⁽¹⁾.

M. Helmholtz ⁽²⁾ a repris les expériences sur les courants d'oscillations, en faisant osciller une électrode polarisée. Cette électrode était en platine et l'électrolyte était de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique.

Dans ces conditions, le sens du courant d'oscillation variait avec le sens de la polarisation, avec la force électromotrice du courant de charge, avec la quantité d'hydrogène occlus, etc.

L'explication que M. Helmholtz donne des phénomènes observés est fondée sur la théorie de la couche double.

Voici cette explication dans ses parties essentielles :

A la surface de contact de l'électrode mobile avec l'électrolyte, il y a, comme nous l'avons déjà vu, une couche double. Supposons, pour fixer les idées, que la moitié positive soit sur le métal. Pendant le mouvement, la face de l'électrode rencontre de nouvelles couches liquides, qui passent sur le dos. Là, la couche double s'épaissit et de temps en temps, lorsque l'épaisseur devient trop grande, elle se décharge. Une certaine quantité d'électricité positive abandonne l'électrode; mais, immédiatement après, la couche double se reforme et dans les deux cas, l'électricité positive se dirigeant de l'électrode vers le liquide, celle-ci devient négative par rapport à l'électrode

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIV, p. 401 1855.

⁽²⁾ *Abhandl.*, t. I, p. 899.

fixe. On aura ainsi un courant allant de l'électrode mobile à l'électrode fixe à travers le liquide, un courant que M. Helmholtz appelle *anodique*, l'électrode mobile jouant le rôle d'anode par rapport au liquide. Le courant serait *cathodique* si le métal était chargé négativement par rapport au liquide.

Le sens du courant d'oscillation pourrait donc ainsi indiquer le sens de la différence électrique entre le liquide et le métal : un courant allant de l'électrode mobile au liquide, un courant *anodique*, indiquerait une charge positive du métal ; un courant inverse, *cathodique*, indiquerait une charge négative ⁽¹⁾.

Dans le cas d'une électrode polarisée où l'on connaît d'avance la nature de la charge du métal, surtout lorsque la force électromotrice de polarisation est notable, on peut facilement vérifier si le sens du courant d'oscillation confirme les prévisions théoriques.

Changement de sens du courant d'oscillation.

On peut se demander si le courant d'oscillation, dépendant uniquement de la force électromotrice du métal et du liquide, change de sens pour une certaine polarisation, de la même manière que le courant dû à l'extension d'un métal.

Les expériences que j'ai faites me permettent de répondre à cette question affirmativement.

Ces expériences ont porté sur le platine, l'argent et le cuivre. Les deux électrodes, l'une fixe, l'autre mobile destinée à produire les courants d'oscillation, plongeaient dans deux verres réunis par un siphon. De cette manière, on évitait tout mouvement de liquide autour de l'électrode fixe. Celle-ci était réunie à l'un des mercures d'un élec-

(¹) *Abhandl.*, t. I, p. 921.

tromètre capillaire, dont l'autre mercure était réuni à l'électrode mobile. On faisait d'abord osciller cette électrode afin de s'assurer du sens du courant d'oscillation normal, puis, en la polarisant de façon à neutraliser sa charge présumée, d'après la théorie précédemment exposée, on cherchait à voir si le courant d'oscillation changeait de sens pour une certaine force électromotrice de polarisation. On évaluait cette force électromotrice en comparant l'électrode mobile à l'électrode fixe, qui servait ainsi de témoin, par la méthode déjà indiquée plus haut.

L'électrode fixe était, autant que possible, dépolarisée. Dans le cas du platine, on portait les deux électrodes au blanc au début de chaque expérience. On évitait toujours de fermer le pont de l'électromètre sur les deux électrodes, ou de laisser couler le mercure du tube capillaire pendant les expériences : ceci aurait pu polariser l'électrode témoin. Le liquide électrolytique qui servait à l'expérience était préalablement bouilli, afin d'en chasser autant que possible l'air dissous.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Électrodes de platine dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique.

Les électrodes sont formées par des fils de platine soudés dans du verre. Le fil mobile devient négatif par l'oscillation dans le liquide. En le polarisant négativement, on constate que l'oscillation continue à le rendre négatif, jusqu'à une polarisation de 0¹,14 environ. Lorsque la polarisation négative augmente à partir de cette limite, l'oscillation rend le fil positif. Il y a donc un changement de sens dans le courant d'oscillation. Lorsqu'on polarise le fil positivement, l'oscillation le rend toujours positif.

Fils d'argent dans le même liquide.

L'oscillation rend le fil négatif. Le sens du courant d'oscillation change pour une polarisation négative de $0^1,1$ environ.

Électrodes de platine dans une dissolution de sulfate de soude à 4 pour 100.

Les mêmes fils qui ont servi dans l'expérience précédente sont plongés dans une dissolution de sulfate neutre de soude à 4 pour 100. Les fils sont soigneusement dépolarisés par une calcination au blanc. L'oscillation dans le liquide rend le fil mobile positif, et il devient négatif lorsqu'on le frotte contre la paroi du verre. D'après la théorie, il pourrait y avoir deux renversements de sens dans les phénomènes : pour une certaine polarisation positive, le courant d'oscillation dans le liquide pourrait changer de sens ; de même, le courant produit par le frottement contre le verre pourrait changer de sens pour une certaine polarisation négative.

L'expérience a confirmé ces prévisions théoriques : lorsqu'on polarise le fil positivement, l'oscillation dans le liquide continue à rendre le fil positif jusqu'à une force électromotrice de $0^1,2$ environ ⁽¹⁾. Au delà de cette valeur, le fil devient négatif par l'oscillation. Le frottement contre le verre le rend toujours négatif, quelle que soit la valeur de la polarisation positive. Si l'on polarise le fil négativement, on constate que l'oscillation dans le liquide rend toujours le fil positif. Mais le frottement contre le verre ne commence à le rendre positif qu'à partir d'une force électromotrice de $0^1,15$ environ.

(1) Il est difficile d'évaluer cette force électromotrice avec une grande précision, le courant d'oscillation restant inappréciable des deux côtés du point de rebroussement.

Fils d'argent dans le même liquide.

L'oscillation dans le liquide rend le fil négatif, de même que le frottement du fil contre la paroi du verre. On a constaté un renversement dans le sens du courant d'oscillation pour une polarisation négative de 0¹,04.

Fils de cuivre dans la même dissolution.

L'oscillation dans le liquide rend le fil négatif, tandis que le frottement contre la paroi du verre le rend positif. Le courant d'oscillation change de sens pour une polarisation négative de 0¹,03. Le courant de frottement change également de sens pour une polarisation positive de 0¹,02 environ.

Remarque I. — J'ai déjà montré plus haut l'influence qu'exerce l'altération des surfaces métalliques en contact avec des liquides sur la force électromotrice de contact.

Le même fait a été observé dans le cas des courants d'oscillation. La surface même du platine s'altérerait lorsqu'on laissait les électrodes séjourner dans le liquide pendant un temps assez long, vingt-quatre heures par exemple. Pour certains liquides, comme l'eau distillée, le courant d'oscillation peut même changer de sens avec le temps ⁽¹⁾. Dans le cas des fils d'argent ou des fils de cuivre, les variations avec le temps, à cause de l'altération des surfaces, sont encore plus notables. Mais dans tous les cas on peut, au moyen d'une polarisation convenable, renverser le sens du courant d'oscillation normal.

(¹) Pour m'assurer que, pendant une série d'expériences, le sens du phénomène restait invariable, je déterminais le point de rebroussement d'abord en partant des polarisations faibles et en les faisant croître graduellement, puis en revenant et diminuant progressivement les forces électromotrices de polarisation.

Remarque II. — Il était tout naturel de rechercher s'il y avait un courant d'oscillation lorsqu'on fait osciller une électrode dans une dissolution de son propre sel. J'ai constaté que le courant d'oscillation dans ce cas est presque nul. Il y a absence complète du courant d'oscillation lorsque le métal est chimiquement pur, comme dans le cas d'électrodes de cuivre couvertes d'une couche de cuivre électrolytique dans du sulfate de cuivre, d'électrodes de zinc couvertes de zinc électrolytique dans du sulfate de zinc, etc.

Courant d'émersion. — Lorsque, dans ces expériences, on relève lentement l'électrode mobile et qu'on la retire du liquide, on constate à l'électromètre capillaire qu'au moment où le liquide se détache de l'électrode il se produit un mouvement électrique, une décharge de sens contraire au courant d'oscillation. Ce phénomène s'observe également lorsque, au lieu de faire passer l'électrode du liquide électrolytique dans l'air, on la transporte de l'électrolyte dans un autre liquide isolant. Ce courant concorde parfaitement avec la théorie de la couche double : ce serait le courant de décharge analogue à celui qu'on observe dans l'expérience de M. Lippmann, citée plus haut, au moment où l'on écarte les deux plateaux l'un de l'autre.

Je dois cependant faire remarquer que cette décharge se produit au moment où la surface du liquide est soulevée et qu'il pourrait y avoir des perturbations dues aux phénomènes électrocapillaires.

SECONDE PARTIE.

VARIATION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT DU PLATINE
POLARISÉ CONTRE LE VERRE DANS DE L'EAU ACIDULÉE.

Historique.

En 1879, M. Edison (¹) a construit un récepteur téléphonique fondé sur un fait nouveau qu'il venait de découvrir : il avait remarqué que, lorsqu'on tire une bande de papier télégraphique humectée d'une dissolution alcaline ou d'une dissolution de sel marin, entre la molette et la pointe d'un appareil Morse, le papier sortait plus facilement, par suite le frottement était diminué chaque fois qu'un courant passait du papier à la molette. M. Edison, sans chercher à expliquer le phénomène qu'il avait observé, l'a appliqué dans son électromotographe.

Presque en même temps, M. Koch (²), guidé par une idée d'un tout autre ordre, par le changement qu'éprouve la surface du mercure sous l'action de la polarisation voltaïque, phénomène découvert par M. Lippmann, a cherché à voir si la même cause ne produisait pas d'autres changements mécaniques à la surface des corps, et en particulier si le frottement d'une surface métallique, comme celle du platine, contre le verre n'est pas modifié par la polarisation.

Son appareil était formé d'une sphère de platine suspendue au moyen d'un long fil de laiton et plongée dans un verre concave qui contenait de l'eau distillée ou acidulée et une autre électrode. La sphère touchait à peine le

(¹) EDISON, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 270.

(²) KOCH, *Wiedemann's Ann.*, t. VIII, p. 92; 1879.

verre par son extrémité inférieure. Le fil portait un petit aimant horizontal et l'on faisait osciller le système en l'abandonnant, après avoir communiqué une certaine torsion au fil. On mesurait le décroissement des amplitudes des oscillations, d'abord sans courant, puis en polarisant la sphère, soit par l'hydrogène, soit par l'oxygène, au moyen d'un daniell.

L'auteur n'a pu constater qu'une augmentation du frottement pendant la polarisation par l'oxygène. La polarisation par l'hydrogène ne produisait, d'après M. Koch, aucun effet.

Comme nous verrons plus loin, c'est probablement le manque de sensibilité de l'appareil qui a masqué à M. Koch une partie du phénomène : la pression de la sphère contre le verre était trop faible.

En 1881, j'ai eu l'occasion de voir les expériences de M. Edison à l'exposition d'Électricité, et entre autres celle où l'on faisait glisser à la main une lame de platine sur une bande de papier imbibée de ferrocyanure de potassium et disposée sur une lame de laiton horizontale fixe. On sentait à la main que le frottement diminuait chaque fois que, au moyen d'un interrupteur, on faisait passer le courant d'une pile (de deux éléments au bichromate) de la lame fixe à la lame mobile à travers le papier humecté. Dans cette expérience, on pouvait supposer que la diminution du frottement fût due à un dépôt électrolytique et non pas à la polarisation.

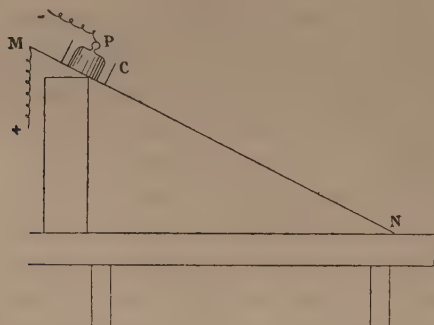
Cette expérience m'a donné l'idée d'entreprendre les recherches que je vais exposer.

Expériences sur la variation du frottement.

J'ai d'abord reproduit l'expérience de M. Edison d'une façon un peu modifiée. Un chariot C (*fig. 3*), formé d'une plaque de cuivre rectangulaire recourbée sur ses deux extré-

mités, porte un poids de plomb P. Ce chariot peut glisser librement sur une bande de papier reposant sur une lame de laiton MN disposée suivant un plan incliné. La face du chariot qui frotte sur le papier est très polie et amalgamée. La bande de papier est humectée d'un liquide dont on fait varier la nature. On donne à la lame une inclinaison un peu inférieure à celle qui correspond à l'angle de

Fig. 3.



frottement, et l'on fait passer le courant de trois éléments au bichromate de la lame fixe au chariot à travers le papier. Immédiatement le chariot se met à descendre. Il s'arrête au milieu de sa course, si l'on arrête le courant. Il repart dès que le courant passe de nouveau. Et l'on peut s'assurer que *l'angle de frottement varie avec l'intensité du courant*.

Le phénomène se produisait quel que fût le liquide dont le papier était imbibé, sauf les dissolutions de sels de cuivre. Ainsi, lorsqu'on humectait le papier de sulfate de cuivre, le chariot restait immobile malgré le courant. Ce fait pouvait déjà indiquer que le phénomène était dû, au moins en partie, à la polarisation.

Guidé par ce premier résultat, j'ai cherché à refaire ces expériences avec un appareil qui permit de mesurer le frottement et qui, en même temps, fût assez sensible pour

pouvoir opérer avec de très faibles forces électromotrices (¹).

Description de l'appareil.

L'appareil se compose essentiellement de deux parties : d'un système tournant et d'un frotteur.

Le *système tournant* est formé par un plateau métallique horizontal, de 18^{cm} de diamètre, tournant autour d'un axe vertical. Ce plateau supporte un cristallisoir au fond duquel on a fixé une glace polie ronde, de 18^{cm} de diamètre. Cette glace occupe presque tout le fond du cristallisoir et son centre se trouve sur l'axe de rotation. L'appareil est réglé de façon que, son axe de rotation étant vertical, la face de la glace soit horizontale.

Trois tiges verticales fixées sur les bords du plateau portent trois vis horizontales, qui, en appuyant sur les bords du cristallisoir, le maintiennent dans une position fixe pendant la rotation. C'est sur le plateau de glace qu'appuie le frotteur pendant les expériences.

Le *frotteur* est une brosse faite avec des fils de platine

(¹) J'avais d'abord installé un plateau métallique tournant autour d'un axe vertical. Ce plateau était couvert d'un disque de plâtre lisse et assez humide pour être conducteur, et sur ce disque, pendant sa rotation, glissait un frotteur métallique maintenu près du bord et attaché à l'aiguille d'une balance Roberval. Le frotteur était une plaque de cuivre à rebords, dont la surface en contact avec le plâtre était très polie et dorée. Pendant la rotation, le frotteur entraînait la balance, qu'on pouvait équilibrer avec des poids. On polarisait le frotteur en faisant passer un courant de deux ou trois bunsens du plateau métallique tournant au frotteur à travers le plâtre. Ainsi disposé, l'appareil permettait de constater le phénomène, comme dans l'expérience citée précédemment; mais il était très difficile de faire des mesures. Le phénomène n'était visible qu'avec un courant de deux ou trois bunsens. Dans ces conditions, on n'était pas sûr que le phénomène fût dû à la polarisation seule. Il pouvait y avoir électrolyse ou endosmose électrique. En outre, le frottement n'était pas régulier. Aussi me suis-je décidé à modifier l'appareil, de façon à pouvoir employer des courants faibles, capables de polariser seulement le frotteur sans produire d'électrolyse visible, et à rendre possible la mesure du frottement.

fixés dans de l'ébonite sur 5 rangées disposées sur des arcs de circonférence concentriques. La surface frottante a une longueur de $5^{\text{cm}},5$ sur $3^{\text{cm}},3$ de largeur. Trois tiges verticales (de $1^{\text{mm}},5$ de diamètre) sont fixées dans l'ébonite, l'une à l'une des extrémités de la brosse, les deux autres sur ses côtés. Celle qui est fixée à l'extrémité est reliée à l'aide d'un cordon, mince et solide, à l'aiguille verticale d'une balance hydrostatique sensible au $\frac{1}{2}$ décigramme. La brosse reposant sur la lame de glace est entraînée pendant la rotation du plateau, à cause du frottement, et entraîne avec elle la balance. On peut donc, en chargeant convenablement l'un des plateaux de cette dernière, mesurer le frottement. Ce sera le poids nécessaire pour lui faire équilibre en maintenant la brosse dans une position à peu près fixe sur la glace. Comme la force centrifuge tend à rejeter la brosse de côté contre les parois du cristallisoir, on relie l'une des deux autres tiges, au moyen d'un fil, à un support fixe placé à côté de l'appareil, et de façon que ce fil soit perpendiculaire à la direction du cordon qui relie la brosse à la balance. Dans les expériences, la brosse était toujours placée de manière que ses côtés fussent perpendiculaires au diamètre de la glace passant par son milieu.

Le plateau tournant est mis en mouvement à l'aide d'une petite machine Siemens ou d'une petite machine Gramme animée par 2, 3 ou 4 bunsens, suivant la vitesse qu'on veut obtenir.

Le cristallisoir contient, pendant les expériences, de l'eau acidulée au $\frac{1}{3}$ (dissolution correspondant au maximum de conductibilité), dans laquelle plonge la brosse. Ses brins sont entièrement immergés, même pendant la rotation du plateau, où l'eau est chassée contre les bords du cristallisoir.

Le choix d'une brosse comme frotteur était tout indiqué : c'était le meilleur moyen d'éviter les causes pertur-

batrices accidentelles, surtout l'effet des grains de poussière, les brins de la brosse cédant facilement, de sorte que le frottement n'est pas modifié ⁽¹⁾. Il y avait encore un autre avantage à employer ce dispositif : on pouvait déposer sur le dos de la brosse des charges additionnelles (le dos était à cet effet muni de rebords) et faire varier ainsi la pression que la brosse exerçait sur le plateau.

*Polarisation de la brosse et mesure de sa force
électromotrice.*

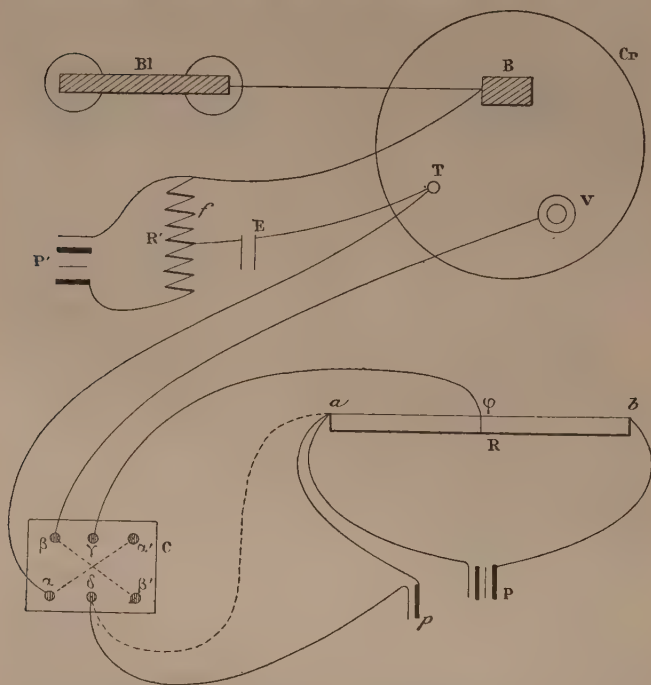
Il faut maintenant pouvoir donner à la brosse une polarisation variable et mesurer exactement les différentes valeurs de cette polarisation. A cet effet, j'emploie la méthode déjà indiquée précédemment à propos de l'extension des fils métalliques. Dans le cristalliseur plonge un vase poreux V, maintenu fixe à l'aide d'un support et contenant le même liquide que le cristalliseur. Dans ce liquide plonge une large électrode de platine. Il est nécessaire d'isoler ainsi l'électrode de la masse liquide, afin d'éviter les forces électromotrices variables que pourrait produire le frottement du liquide contre l'électrode. C'est entre cette électrode plongeant dans le vase poreux et la brosse que l'on fait passer le courant polarisant.

Dans certaines expériences, quand on voulait faire porter toute la polarisation sur la brosse, on s'est servi d'une électrode impolarisable. Pour cela, dans le vase poreux on en fixait un autre, au moyen de cales de bois, qui contenait une dissolution de sulfate de cuivre dans laquelle plongeait une lame de cuivre. L'intervalle entre les deux vases poreux était rempli d'eau acidulée. Pour

(1) Dans les premières expériences faites avec un frotteur formé d'une lame rigide, le frottement était très irrégulier et les mesures très difficiles, probablement à cause des grains de poussière qui s'interposaient entre la lame et le verre.

avoir un courant variable, on a adopté la disposition suivante : une pile de deux éléments Daniell P est fermée sur le rhéostat R. Tous les brins de la brosse sont reliés à un seul fil qui est attaché aux bornes α, α' du commutateur à mercure C; un autre fil relie l'électrode du vase poreux aux bornes β, β' du même commutateur. La borne δ de ce dernier (voir la *fig.* schématique 4) est reliée à

Fig. 4.



Cr, le cristalliseur. — B, la brosse. — V, le vase poreux. — T, le tube.
 — Bl, la balance. — P', la pile donnant le courant de compensation.
 — R', le rhéostat. — E, l'électromètre. — C, le commutateur. — R, le rhéostat. — P, la pile de charge.

poste fixe à l'extrémité α du rhéostat, et la borne γ à un contact φ mobile, glissant le long du rhéostat. Quand on

voulait avoir des forces électromotrices plus grandes que celles qu'on pouvait obtenir au moyen du rhéostat, on plaçait un élément Daniell à côté du rhéostat, mais en dehors de son circuit. On fixait l'un des pôles de cet élément en α et l'autre pôle à la borne δ du commutateur et on supprimait le fil $\alpha\delta$ représenté en pointillé. Pour mesurer la force électromotrice de polarisation de la brosse, on la compare avec une électrode témoin T. Celle-ci est formée d'un fil de platine soudé à l'un des bouts d'un tube de verre T (*voir la fig. 5*), dont l'autre bout est ouvert.

Fig. 5.



Le tube a 25^{cm} de long et 1^{mm},5 de diamètre intérieur, et le fil qui y est soudé plonge dans le tube sur une longueur de 6^{cm}. Le tube est rempli d'eau acidulée et maintenu verticalement renversé sur le cristalliseur, de façon que son extrémité ouverte plonge dans le liquide. L'électrode peut ainsi être considérée comme étant en dehors du circuit que traverse le courant polarisant. Son potentiel étant invariable, il peut être pris comme terme de comparaison pour les différents états de polarisation de la brosse. La comparaison de la brosse avec l'électrode T se fait par une méthode de compensation, en cherchant sur la résistance R' parcourue par le courant de la pile P' deux points auxquels il faut attacher l'électrode et la brosse pour que

l'électromètre E, placé dans leur circuit, reste en équilibre (¹).

Marche des expériences et résultats.

Tout d'abord, il est facile de s'assurer que la polarisation par l'hydrogène, que j'appellerai *polarisation négative*, diminue le frottement, tandis que la polarisation par l'oxygène, ou *positive*, l'augmente. En effet, mettons le plateau en mouvement, équilibrons la balance et faisons passer le courant d'un daniell de façon à polariser la brosse négativement : immédiatement, la balance s'incline du côté du plateau tournant, indiquant ainsi une diminution du frottement. Supprimons le courant, la balance revient en équilibre au bout de quelques secondes, et, si l'on fait passer le courant de charge en sens contraire, on voit la balance s'incliner du côté opposé au précédent; ce qui montre que le frottement est augmenté. Tel est le phénomène. Il est évident que la variation du frottement est due, dans cette expérience, à la polarisation et non à un dégagement gazeux, la force électro-

(¹) Dans la pratique, cette résistance R' est représentée par deux boîtes de résistance A et B, de 11100 ohms chacune, reliées entre elles par un conducteur de résistance négligeable. On enlève les fiches de A et on laisse en place celles de B. Le courant de la pile P' (de deux daniells) traverse l'ensemble des deux boîtes. On relie les deux points dont on veut mesurer la différence de potentiel aux extrémités de la boîte B et l'on transporte des fiches de B dans les trous correspondants de A, jusqu'à ce que l'équilibre de l'électromètre soit obtenu. De cette manière, la résistance totale du circuit ne varie pas, celle de la dérivation seule varie. Soit r la résistance en ohms entre les deux points dont on mesure la différence de potentiel. On détermine ensuite sur la boîte B deux points entre lesquels la différence de potentiel soit égale à un latimer-clarke. Soit r' la résistance entre les deux points cherchés. Le rapport $\frac{r}{r'}$ donnera la force électromotrice de polarisation en L.-C. Pour la convertir en volts, il suffira de multiplier ce rapport par 1,45.

motrice d'un seul daniell étant insuffisante à produire la décomposition de l'eau.

Nous allons maintenant voir comment le frottement varie lorsqu'on fait varier la force électromotrice de polarisation. A cet effet, on augmente ou on diminue graduellement le courant de charge en déplaçant le contact ϕ le long du rhéostat R, et l'on mesure en même temps la force électromotrice de polarisation et le poids faisant équilibre au frottement. Cette dernière mesure se faisait avant et après la mesure de la polarisation. Pendant ce temps, le frottement restait presque invariable (il variait rarement de 0^{gr},3, ce qui était négligeable). Ordinairement, on amenait la polarisation à une valeur assignée d'avance au moyen de la compensation, et l'on mesurait le frottement.

Voici un Tableau donnant les forces électromotrices de polarisation L en latimer-clarke, et les valeurs correspondantes du frottement p en grammes. Le signe — placé en tête d'une colonne indique des polarisations négatives, et le signe +, des polarisations positives. La brosse, pesant 171^{gr},8, supportait une charge additionnelle de 125^{gr}.

L.	p .	L.	p .
0.....	67	0.....	67
— 0,063.....	68,5	+ 0,063.....	62
0,082.....	69,5	0,075.....	61,5
0,126.....	69	0,088.....	60,5
0,189.....	64,5	0,101.....	60
0,252.....	60	0,113.....	»
0,315.....	52	0,126.....	60,5
0,378.....	44	0,189.....	»
0,440.....	36	0,252.....	62,5
0,504.....	30	0,378.....	76
0,630.....	29	0,504.....	86
0,645.....	28	0,630.....	90
0.....	67	0.....	67,5

On voit, d'après ce Tableau, que la polarisation négative de la brosse variant de 0^1 à $0^1,645$ (à peu près la limite de la polarisation qu'on pouvait atteindre), le frottement commence d'abord par croître, passe par un maximum vers $0^1,082$ (entre $0^1,082$ et $0^1,160$), puis décroît, se réduit de $0^1,41$ de sa valeur initiale et cesse de varier vers la limite de la polarisation. Si l'on polarise la brosse positivement, le frottement décroît d'abord, passe par un minimum, puis se met à croître, augmente de $0,33$ environ de sa valeur initiale et cesse de varier.

Ces faits ont été établis ensuite par un grand nombre d'expériences où l'on mesurait le frottement entre deux valeurs de la polarisation situées de deux côtés, soit du maximum, soit du minimum.

L'existence du maximum de frottement pour une certaine valeur de la polarisation négative a pu être mise en évidence d'une manière très nette par l'expérience suivante :

On fait tourner le plateau mobile au moyen d'une petite machine Siemens (modèle Marcel Deprez) à aimant fixe. Une machine de ce genre présente un champ mort correspondant au moment où la bobine passe devant les aimants fixes. Il en résulte ce fait, que la machine ne peut marcher qu'avec un nombre de tours suffisants pour lui imprimer une vitesse acquise capable de vaincre la résistance du champ mort. Si la vitesse descend au-dessous d'une certaine limite (30 tours environ dans le cas qui nous occupe), la machine s'arrête et, dans le voisinage de cette limite, la moindre cause la ralentit. A l'aide de résistances électriques convenables introduites dans le circuit de la machine, on la règle de manière qu'elle ne fasse que 40 tours environ à la minute, la brosse étant maintenue à la polarisation 0. Si, pendant que le plateau tourne, on déplace le curseur ϕ le long du robinet R, de manière à faire varier la polarisation de la brosse depuis

0 jusqu'à $0^1, 15$, on constate que, pour une certaine position du curseur, la machine se ralentit très notablement; elle est même prête à s'arrêter si le nombre de tours initial (à 0) est de 35, par exemple; mais, dès qu'on déplace le curseur d'un côté ou de l'autre de cette position particulière, on voit la machine s'accélérer. Il y a donc une certaine polarisation négative pour laquelle le frottement est maximum. Ce maximum tombe entre $0^1, 063$ et $0^1, 12$. Si le nombre de tours initial ne dépasse pas 30, la machine s'arrête lorsque le curseur est amené au point correspondant à la polarisation qui produit le maximum de frottement.

Je ferai remarquer que les poids p sont proportionnels aux coefficients de frottement, mais ne les mesurent pas exactement, même s'ils sont divisés par le poids total de la brosse. Pour cela, il faudrait que la longueur de l'aiguille comprise entre le couteau et le point d'attache du fil fût égale au bras du fléau, et que le fil qui relie la brosse à l'aiguille fût absolument horizontal. Ces conditions étaient difficiles à remplir d'une manière sûre.

Il y avait une précaution à prendre : il fallait que les déplacements de la brosse ne fussent pas grands, ces déplacements seuls pouvant changer l'équilibre. Aussi, en soulevant convenablement les supports du fléau, me suis-je arrangé de façon à rendre les déviations petites. On pouvait alors accuser une variation de $0^{\text{re}}, 3$ dans la valeur de p .

*Relation entre le coefficient de frottement
et la polarisation.*

Il était naturel de rechercher s'il y a une relation entre le coefficient de frottement et la polarisation, de voir comment variera le frottement quand on fera varier la pression de la brosse sur le plateau de verre, en la chargeant

de poids additionnels différents. A cet effet, j'ai exécuté quatre séries d'expériences avec des charges différentes. Dans la première série, la brosse, qui pèse 171^{gr}, 8, n'avait pas de surcharge. Dans la deuxième série, la brosse était chargée de 50^{gr}. Dans la troisième, la brosse était chargée de 125^{gr}: ce sont les expériences que j'ai citées. Enfin, dans la quatrième série, la charge additionnelle était de 175^{gr}.

Le Tableau suivant résume trois séries d'expériences correspondant aux charges additionnelles de 0^{gr}, de 50^{gr} et de 175^{gr}.

Brosse					
sans surcharge.		chargée de 50 ^{gr} .		chargée de 175 ^{gr} .	
L.	p.	L.	p.	L.	p.
0.....	32,5	0.....	54,5	0.....	98,5
+ 0,065...	30	— 0,065...	56,5	— 0,520...	42
+ 0,130...	29	— 0,078...	56,5	— 0,390...	69
+ 0,195...	29,5	— 0,091...	57	— 0,455...	47
+ 0,260...	31,5	— 0,104...	56,5	0.....	98,5
+ 0,325...	34	— 0,117...	56	»...	»
0.....	33	— 0,130...	55	»	»
— 0,065...	34	— 0,143...	54	»	»
— 0,078...	35	— 0,156...	53	»	»
— 0,091...	34,5	— 0,220...	48,5	»	»
— 0,104...	34	— 0,260...	47	»	»
— 0,117...	34	— 0,390...	34	»	»
— 0,130...	33	— 0,520...	24	»	»
— 0,156...	32,5	— 0,572...	23,5	»	»
— 0,195...	30,5	0.....	54	»	»
— 0,260...	28	+ 0,065...	49	»	»
— 0,325...	24,5	+ 0,078...	»	»	»
— 0,390...	19,5	+ 0,091...	48	»	»
— 0,455...	15,5	+ 0,104...	47,5	»	»
— 0,520...	14,5	+ 0,117...	»	»	»
— 0,572...	14,5	+ 0,130...	48	»	»
0.....	33	+ 0,156...	48,5	»	»
»	»	+ 0,195...	49	»	»

Brosse					
sans surcharge.		chargée de 50 ^{gr.}		chargée de 175 ^{gr.}	
L.	p.	L.	p.	L.	p.
»	»	+ 0,220...	50	»	»
»	»	+ 0,247...	50,5	»	»
»	»	+ 0,260...	51	»	»
»	»	+ 0,325...	57	»	»
»	»	+ 0,390...	63	»	»
»	»	+ 0,455...	67	»	»
»	»	+ 0,520...	70	»	»
»	»	+ 0,572...	71	»	»
»	»	+ 0,645...	73	»	»
»	»	+ 0,704...	73	»	»

Remarque. — Dans ce Tableau, on a reproduit les résultats des expériences avec l'ordre dans lequel on les a faites. C'est avec intention qu'on commençait tantôt par des polarisations négatives, tantôt par des polarisations positives.

Ces expériences confirment d'abord les faits déjà signalés plus haut. Mais elles mettent encore en lumière un autre fait intéressant. Si l'on prend les rapports du poids p , donnant les différentes valeurs du frottement correspondant aux différentes valeurs de la polarisation, au poids correspondant à la polarisation nulle, et que j'appellerai p_0 , on trouve que ce rapport reste constant pour une force électromotrice donnée, quel que soit le frottement initial, par suite quelle que soit la charge. Voici le Tableau de ces rapports pour les différentes charges et pour les mêmes forces électromotrices de polarisation ou pour des forces électromotrices très voisines. Dans ce Tableau, on a compris également les rapports calculés avec les autres expériences citées dans ce travail.

$$\frac{P}{P_0}$$

Brosse

L.	sans surcharge.	chargée de 50 ^{gr.}	chargée de 125 ^{gr.}	chargée de 125 ^{gr.}	chargée de 125 ^{gr.}	chargée de 175 ^{gr.}
0.....	»	»	»	»	»	»
0,063...	»	»	1,034	1,022	»	»
0,065...	1,030	1,036	»	»	»	»
0,0780..	1,060	1,036	»	»	»	»
0,082...	»	»	1,049	1,037	»	»
0,091...	1,045	1,046	»	»	»	»
0,104...	1,030	1,036	»	»	»	»
0,117...	1,030	1,027	»	»	»	»
0,126...	»	»	1,014	1,030	»	»
0,130...	1	1,009	»	»	»	»
0,156...	0,984	0,972	»	»	»	»
0,252...	»	»	0,923	0,895	»	»
0,260...	0,848	0,860	»	»	»	»
0,378...	»	»	0,654	0,675	»	»
0,384...	»	»	»	»	0,620	»
0,390...	0,600	0,623	»	»	»	0,609
0,455...	0,470	»	»	»	»	0,477
0,504...	»	»	0,444	0,448	»	»
0,512...	»	»	»	»	0,432	»
0,520...	0,440	0,440	»	»	»	0,426
0,572...	0,439	0,430	»	»	»	»
0,630...	»	»	0,430	0,432	»	»
0.....	»	»	»	»	»	»
0,063...	»	»	0,907	0,925	»	»
0,065...	0,923	0,907	»	»	»	»
0,126...	»	»	0,893	0,903	»	»
0,130...	0,892	0,889	»	»	»	»
0,195...	0,908	0,907	»	»	»	»
0,252...	»	»	0,950	0,933	»	»
0,260...	0,938	0,944	»	»	»	»
0,325...	1,046	1,055	»	»	»	»
0,378...	»	»	1,143	1,134	»	»
0,384...	«	»	»	»	1,135	»
0,390...	»	1,166	»	»	»	»
0,455...	»	1,240	»	»	»	»

$$\frac{p}{p_0}.$$

Brosse

	sans	chargée	chargée	chargée	chargée	chargée
L.	surcharge.	de 50 ^{gr.}	de 125 ^{gr.}	de 125 ^{gr.}	de 125 ^{gr.}	de 175 ^{gr.}
0,504...	»	»	1,283	1,286	»	»
0,512...	»	»	»	»	1,264	»
0,520...	»	1,297	»	»	»	»
0,572...	»	1,315	»	»	»	»
0,630...	»	»	1,328	1,343	»	»
0,645...	1,346	»	»	»	»	»

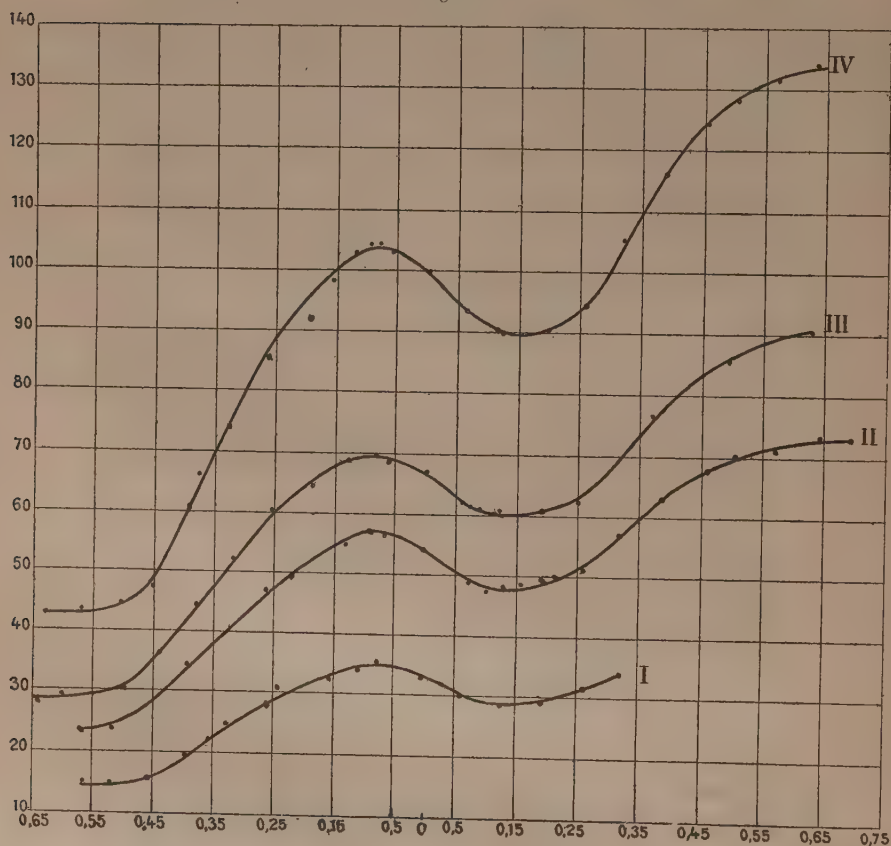
On voit par ces nombres que les rapports $\frac{P}{P_0}$ sont à très peu près constants pour une force électromotrice donnée; les différences ne dépassent guère 4 pour 100 et peuvent s'expliquer par de légères perturbations accidentelles inhérentes à ce genre d'expériences, comme l'interposition de grains de poussière. Dans le cas du platine frottant contre le verre dans l'eau acidulée prise à son maximum de conductibilité, à chaque force électromotrice de polarisation correspond ainsi un rapport $\frac{P}{P_0}$ qui, toutes choses égales d'ailleurs, ne dépend que de cette force électromotrice. Or, ce rapport $\frac{P}{P_0}$ est précisément égal au rapport des deux coefficients de frottement correspondant aux deux forces électromotrices de polarisation. Il en résulte donc que, dans le cas qui nous occupe, c'est bien le coefficient de frottement qui varie : une polarisation donnée fait varier le coefficient de frottement du platine contre le verre dans l'eau acidulée, toujours dans le même rapport, $\frac{P}{P_0}$ étant constant pour une force électromotrice donnée.

On peut représenter la marche du phénomène par une courbe, en portant en abscisses les forces électromotrices

et en ordonnées les rapports $\frac{p}{p_0}$ correspondants. La courbe représentera la manière dont le coefficient de frottement varie avec la polarisation.

La *fig. 6* contient quatre courbes. Les trois premières, I, II et III, ont été construites en portant en

Fig. 6.



abscisses les forces électromotrices et en ordonnées les poids p . La courbe I correspond au cas où la brosse n'avait pas de surcharge; la courbe II, au cas où la brosse était

chargée de 50^{sr} , et la courbe III, au cas où la surcharge était de 125^{sr} . Ces courbes montrent que le phénomène est d'autant plus sensible que la pression est plus forte. On comprend donc qu'avec la faible pression qu'avait M. Koch une partie du phénomène ait pu lui échapper. Ces trois courbes sont paraboliques aux environs du maximum et du minimum, puis deviennent presque droites du côté des polarisations négatives jusqu'à la limite de la polarisation, et dans le voisinage de cette limite redeviennent courbes. Du côté des polarisations positives, elles sont moins régulières.

La courbe IV représente la variation du coefficient de frottement avec la polarisation. Pour la construire, on a porté les forces électromotrices de polarisation en abscisses et les moyennes des rapports $\frac{P}{P_0}$ correspondants en ordonnées.

On voit sur ces courbes que la courbure autour du maximum, du côté des polarisations négatives, est plus prononcée qu'aux environs du minimum du côté des polarisations positives. Le maximum est plus brusque que le minimum. Nous avons déjà vu qu'il était très facile de mettre ce maximum en évidence par une expérience directe. Le minimum ne peut pas être constaté d'une manière aussi nette par la même expérience, sa position n'étant pas indiquée aussi bien.

Autres faits se rapportant aux mêmes phénomènes.

1° *Polarisation et dépolarisation de la brosse par le frottement.* — La brosse, par le fait seul de son frottement contre le verre, se polarise négativement et cette polarisation peut atteindre $0^1,1$ environ (entre $0^1,07$ et $0^1,097$). A l'état naturel, au repos, elle était positive par rapport à l'électrode témoin, à cause de l'inégalité électrique qui existe presque toujours, même entre deux corps

de même substance. La différence de potentiel entre la brosse et l'électrode témoin était de $0^1,14$ environ; pour ramener la brosse à la polarisation zéro, c'est-à-dire pour compenser la différence de potentiel naturelle entre l'électrode-témoin et la brosse, il fallait polariser cette dernière négativement jusqu'à l'égalisation complète des potentiels. On continuait à polariser négativement lorsqu'il s'agissait de mesurer le frottement pour les différentes valeurs de la polarisation. J'ai remarqué, en observant l'électromètre capillaire pendant la marche de l'appareil, que, dans le cas des valeurs négatives de la polarisation, la brosse polarisée tendait à devenir encore plus négative par le frottement, tant que ce frottement n'avait pas dépassé son maximum. De l'autre côté du maximum, la brosse tendait au contraire à devenir positive par le frottement.

Lorsque la brosse était polarisée positivement, elle tendait toujours, pendant le frottement, à devenir négative en se dépolarisant.

2° *Effet produit sur le frottement par le dégagement de gaz.* — Les mesures, pendant la polarisation positive, n'ont pu se faire au delà de $0^1,74$, quoique le maximum de polarisation qu'on ait pu atteindre fût de $1^1,2$. Mais, au delà de $0^1,74$, la brosse produisait le même effet, comme si elle était devenue rugueuse : elle tremblait continuellement et faisait trembler la balance. J'ai pu toutefois m'assurer qu'à partir du moment où l'oxygène commençait à se dégager le frottement ne variait presque plus.

Quant aux polarisations négatives, on voit, d'après les Tableaux précédents, qu'à partir de $-0^1,64$ environ, qui était à très peu près le maximum de polarisation qu'on ait pu atteindre, le frottement ne varie plus. Les perturbations qui se produisaient pendant les fortes polarisations positives (les soubresauts de la brosse) cessaient immédiatement dès qu'on changeait le sens du courant de charge.

Les choses se passaient comme si la brosse polarisée négativement devenait plus lisse.

J'ai fait une expérience directe pour m'assurer que dans le voisinage du maximum de polarisation négative, c'est-à-dire dans le voisinage du point où l'hydrogène commençait à se dégager, le frottement cessait de varier. Voici les nombres que j'ai obtenus :

L.	p.
0.....	77,5
— 0,383.....	48
— 0,512.....	33,5
— 0,570.....	»
— 0,640.....	»
— 0,704.....	36
— 0,730.....	37
0.....	77

On voit qu'à partir d'une certaine valeur, qui se trouvait au delà de 0¹,64, le frottement commençait à augmenter. Or, à ce moment-là, l'hydrogène se dégageait déjà. On peut s'assurer par une expérience directe que le dégagement de l'hydrogène augmente le frottement. Il suffit de décomposer l'eau par un courant de deux bunsens, de façon que l'hydrogène vienne se dégager sur la brosse; on constate alors que le frottement augmente en comparaison de celui qui correspond à l'absence de tout courant, ou bien à la polarisation zéro.

3° *Remarque sur la dépolarisation des électrodes.* — On sait qu'en général des électrodes polarisées gardent leur polarisation pendant un temps plus ou moins long.

Dans le cas du platine polarisé dans l'eau acidulée, j'ai remarqué que la polarisation négative disparaissait plus vite que la polarisation positive. On le constatait lorsque, après avoir fortement polarisé la brosse, on supprimait le courant de charge. Le frottement revenait presque immédiatement à la valeur qu'il avait sans le courant (valeur

qui différerait très peu de celle qui correspondait à la polarisation zéro), tandis qu'il mettait un certain temps (2 ou 3 minutes) pour y revenir après une polarisation positive.

Variation du frottement avec la vitesse.

Je ferai encore une dernière remarque au sujet de la variation du frottement avec la vitesse.

Pour de faibles vitesses, le frottement augmente un peu quand la vitesse diminue. Mais cette augmentation n'est pas très notable (elle ne dépasse pas 6 pour 100). On peut donc dire que, lorsque la vitesse augmente, le frottement diminue jusqu'à une certaine vitesse limite, à partir de laquelle il reste invariable.

Voici quelques nombres à l'appui :

Nombre de tours à la minute.	Poids mesurant le frottement.
130.....	77,5
120.....	»
75.....	»
66.....	»
57.....	78
47.....	78,5
45.....	79
37.....	80
31.....	80,5

On voit que les faibles variations de vitesse ne pouvaient pas affecter le résultat des expériences.

J'ai observé la même constance du frottement en faisant frotter une lame de platine polie sur une lame de verre également polie, sans liquide interposé. Le frottement restait constant à partir d'une certaine vitesse et augmentait un peu pour de faibles vitesses.

On peut expliquer ce fait par des perturbations accidentelles, comme des grains de poussière qui viennent s'in-

terposer entre les deux corps frottants et dont l'effet est d'autant plus sensible que la vitesse est plus faible.

Postérieurement à la publication des premiers résultats de mes expériences sur la variation du frottement produite par la polarisation, M. K. Waitz⁽¹⁾ a exécuté, au laboratoire de M. Helmholtz, une série d'expériences sur le même sujet par une autre méthode. M. Waitz a étendu le phénomène à l'or, au palladium et au nickel frottant contre le verre dans différents liquides. Il a constaté qu'en général la polarisation par l'oxygène augmente le frottement, tandis que la polarisation par l'hydrogène le diminue. Pour le platine dans du ferrocyanure de potassium, il a constaté un maximum de frottement pour une polarisation négative de $\frac{4}{2}$ daniell. M. Waitz n'a pas recherché si c'était bien le coefficient de frottement qui variait. Il n'a pas fait varier la pression du frotteur contre le verre.

J'ai montré plus haut que, dans mes premières expériences, j'avais moi-même employé comme frotteurs des métaux autres que le platine et des liquides différents et que j'étais arrivé aux mêmes résultats que M. Waitz.

CONCLUSIONS.

I. — PREMIÈRE PARTIE.

1° Les phénomènes électrocapillaires découverts par M. Lippmann pour le mercure, en contact de liquides électrolytiques, s'étendent à d'autres liquides non miscibles.

2° La surface de contact de deux liquides non miscibles de nature différente peut être polarisée, comme la surface de contact d'un métal et d'un électrolyte.

3° Les phénomènes électrocapillaires s'étendent à des métaux solides.

(1) *Wiedemann's Ann.*, t. XX, p. 285.

4° Les courants d'oscillation dépendent uniquement de la force électromotrice de contact entre le métal et le liquide. Le courant normal peut changer de sens pour une certaine polarisation du métal.

5° Les expériences ont confirmé ce fait, découvert par M. Lippmann, qu'un métal ne se polarise pas dans la dissolution de son sel.

6° Au point de vue théorique, ces phénomènes s'expliquent dans la théorie de la couche double, qu'ils tendent ainsi à confirmer. Ils confirment également cette théorie de la polarisation qui consiste à la considérer comme la formation d'une couche double, pour ainsi dire artificielle.

II. — SECONDE PARTIE.

1° La polarisation voltaïque modifie le coefficient de frottement du platine contre le verre dans de l'eau acidulée.

2° La variation du coefficient de frottement dans le cas considéré dépend de la force électromotrice de polarisation. Il y a un maximum de frottement pour les valeurs négatives de la polarisation et un minimum de frottement pour les valeurs positives.

3° Le phénomène de la variation du coefficient de frottement par la polarisation s'étend à d'autres métaux et d'autres liquides : en général, le frottement augmente lorsqu'on polarise le métal positivement et diminue lorsqu'on le polarise négativement.

En terminant ce travail, je considère comme un devoir de remercier publiquement toutes les personnes qui, directement ou indirectement, m'ont aidé à le mener à bonne fin.

Et d'abord, j'adresse un hommage respectueux et reconnaissant à la mémoire de M. Jamin, qui m'accueillit dans son laboratoire avec la plus grande bienveillance, qui

fut mon premier maître dans l'art de l'expérimentation et qui voulut bien m'associer pendant trois ans à ses travaux sur l'éclairage électrique et sur les machines à courants alternatifs.

Je remercie également M. le professeur Bouty, qui, étant directeur-adjoint du Laboratoire des recherches, m'a guidé dans mes premiers essais et dont l'appui moral et les précieux conseils ne m'ont, depuis, jamais fait défaut.

Enfin, en dédiant ma thèse à M. le professeur Lippmann, je ne fais que payer strictement une dette de reconnaissance. Car c'est lui qui a bien voulu le premier s'intéresser à mon travail, c'est lui qui en a suivi pas à pas le développement, c'est lui dont les remarquables travaux et les idées m'ont inspiré pendant tout le cours de mes recherches. Qu'il veuille bien accepter ici le témoignage de ma reconnaissance et de mon respectueux dévouement.

Vu et approuvé :

Paris, le 31 décembre 1888.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 2 janvier 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Les Phénols.

Vu et approuvé :

Paris, le 31 décembre 1888.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 2 janvier 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

14900

Quai des Grands-Augustins, 55.

